JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 22.

MIT SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1880.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des zweiundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(15. Juni 1880.)

Seite

C. von Rechenberg: Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen. (Ein Beitrag für die Thermochemie und für die physiologische Chemie) 1

F. Allihn: Ueber den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen 46

E. Meissl: Das specifische Drehungsvermögen der Lactose 97

L. Mayer: Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure . . 103

Grimaux und Adam: Synthese der Citronensäure . . . 105

E. von Meyer: Erwiderung auf Hrn. W. Hempel's Abwehr 108

H. Reinsch: Notiz über antimonhaltigen Braunstein . . 111

H. Kolbe: Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure. Nachtrag 112

Drittes und viertes Heft.

(21. Juli 1880.)

Seite

H. Schulze: Flüssiger Schwefelphosphor 113
R. Schneider: Ueber das Atomgewicht des Antimons . . 131
H. Kolbe: Ueber Di- und Tricarbinole 147
L. Schmelck: Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition: I. Ueber die festen Bestandtheile des Seewassers 165
H. Reinsch: Beiträge zur Kenntniss der Steinkohle . . 188
G. Hüfner: Zur Chemie der Galle 192

Fünftes und sechstes Heft.

(3. September 1880.)

H. Möller: Die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure 193
C. von Rechenberg: Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen (Schluss) 223
W. Ostwald: Chemische Affinitätsbestimmungen; zweite Abhandlung 251
E. von Meyer: Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen 261
L. Schulerud: Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf organische Amide (vorläufige Mittheilung). 288
F. Hulwa: Analyse des Kanizer- oder Kainzenbrunnens . 290
H. Kolbe: Wie man ein chemisches Lehr- und Handbuch schreibt 293
Curiosum 304

Siebentes und achtes Heft.

(18. October 1880.)

W. Ostwald: Volumchemische Studien. III. Ueber Massenwirkung des Wassers. 305
J. Ossikovszky: Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen 323
C. O. Cech: Zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden Hühnerei (erste Mittheilung). 338

Seite
C. O. Cech: Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole 345
J. Bing: Ueber das Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung . . 348
B. Beyer: Ueber einige Derivate der Isophtalsäure (vorläufige Mittheilung) 351
L. Schreiner: Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verbindungen 353
G. Hüfner: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung . . 360
H. Kolbe: Bemerkung zu obiger Abhandlung 361
G. Hüfner: Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes: 362
E. Buri: Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unter-Elsass 388
C. O. Cech: Zur Kenntniss des Kaffeeöls 395
Derselbe: Ueber den Farbstoff des Rubus Chamaemorus . 399

Neuntes und zehntes Heft.

(9. November 1880.)

Th. Morawski: Ueber Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des Glycerins 401
M. Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure 418
H. Schoeder: Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate 432
A. Hantzsch: Ueber Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole 460
E. Drechsel: Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus 476
Berichtigungen 488
Register 489

C. O. Cech: Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole 345
J. Bing: Ueber das Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung . . . 348
H. Beyer: Ueber einige Derivate der Isophtalsäure (vorläufige Mittheilung) . . . 351
L. Schreiner: Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verbindungen . . . 353
G. Hüfner: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung . . . 360
H. Kolbe: Bemerkung zu obiger Abhandlung . . . 361
G. Hüfner: Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes . . . 362
E. Buri: Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unter-Elsass . . . 388
C. O. Cech: Zur Kenntniss des Kaffeeöls . . . 395
Derselbe: Ueber den Farbstoff des Rubus Chamaemorus . . . 399

Neuntes und zehntes Heft.

(9. November 1880.)

Th. Morawski: Ueber Bleiglycerate und die quantitative Bestimmung des Glycerins . . . 401
M. Sprenger: Ueber Phosphorwolframsäure . . . 418
H. Schoeder: Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate . . . 432
A. Hantzsch: Ueber Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole . . . 460
E. Drechsel: Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus . . . 476
Berichtigungen . . . 488
Register . . . 489

Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Ein Beitrag für die Thermochemie und für die physiologische Chemie;

von

Dr. C. v. Rechenberg.[1])

Die bahnbrechenden Arbeiten von Favre und Silbermann, von J. Thomsen und von M. Berthelot haben für die Thermochemie allgemeines Interesse erregt. Die experimentellen Grundlagen dieser Wissenschaft sind, tagtäglich sich mehrend, in wenigen Jahren zu einem reichen fruchtbaren Material angewachsen. Durch die Forschungen einer Reihe Gelehrter sind die wichtigsten Aufschlüsse über die Wärmeentwicklung zahlreicher chemischer Vorgänge gewonnen worden. Nur auf dem Gebiete der Verbrennungswärme organischer Verbindungen ist seit längerer Zeit Weniges gearbeitet worden. Verbrennungswärmen bildeten die ersten Grundlagen in der Thermochemie; mit ihrer Hülfe konnte Berthelot die Bildung der wichtigsten Klassen der organischen Verbindungen erklären. Die Thermochemie zwar hat andere Methoden gefunden, um chemische Processe calorisch zu bestimmen, nicht so dagegen die Physiologie, die zur Bestimmung des Kraftwerthes der Nahrungsmittel gerade dieser Verbrennungswärmen bedarf. Ihr konnten die älteren genannten Untersuchungen, die physiologisch wichtige Substanzen fast gar nicht berücksichtigt hatten, wenig nützen. Für sie musste daher eine Mitte der sechziger Jahre erschienene Abhandlung von Frankland[2]), enthaltend die Verbrennungswärmen der hauptsächlichen menschlichen Nahrungsmittel, von höchstem Interesse sein. Frankland's Hoffnung, „dass seine Resultate sich genügendes Vertrauen erwerben möchten, um für Discussionen und ähnliche Untersuchungen weiter verwendet zu werden", ging in physiolo-

[1]) Mittheilung aus dem landwirthschaftlich-physiologischen Institut der Universität Leipzig.

[2]) „On the origin of muscular power." Phil. Mag. [4] **32**, 182 (1866).

gischer Beziehung voll und ganz in Erfüllung. Seine Zahlen sind in alle Lehrbücher aufgenommen, sie dienen immer von Neuem wieder als Grundlage physiologischer Untersuchungen und Berechnungen, und Voit's Einwurf, dass sie wenig zuverlässig wären, da Frankland nicht genau seine Verbrennungsproducte kenne, vermochte kaum das Vertrauen, das man sonst allseitig in sie setzte, zu erschüttern. Erwägt man die ungemein hohe Bedeutung der Frankland'schen Arbeit, so muss es auffallen, dass diese Abhandlung bis in die neueste Zeit ganz isolirt bleiben konnte, ohne experimentelle Wiederholung, geschweige einer weiteren Ausnützung der Methode.

Professor Stohmann gebührt das Verdienst, Frankland's Arbeit einer sorgfältigen Prüfung unterzogen und Jahre hindurch die Untersuchung trotz aller negativen Resultate fortgeführt zu haben. Das Resultat war die Erkenntniss, dass der von Frankland angewandten Methode drei wesentliche Mängel anhaften, nämlich:

1) das Fehlen jeglicher Controle für die vollständige Verbrennung der angewandten Substanz;

2) eine zu hohe Wärmeproduction dadurch, dass bei jeder Verbrennung ein Theil des kupfernen Apparates mit verbrannt wird;

3) die Unmöglichkeit, das bei der Zersetzung des chlorsauren Kalis gebildete Chlorkalium vollständig in Lösung zu bringen, wodurch wieder ein zu hoher Wärmegrad beobachtet werden muss, da die Wärmebindung des sich lösenden Chlorkaliums nicht zur vollen Wirkung gelangt.

Diese Fehler wurden auf erfolgreiche Weise beseitigt, und es wurde eine calorimetrische Methode gewonnen, welche an Zuverlässigkeit den bisher gebräuchlichen Bestimmungsmethoden von Verbrennungswärmen zum mindesten gleichkommt. Sie ist unlängst von Prof. Stohmann[1]) veröffentlicht worden. Die mit ihrer Hülfe gewonnenen Verbrennungswärmen einer grösseren Anzahl von organischen Verbindungen sollen den Inhalt vorliegender Abhandlung

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 115 (1879).

bilden. Bevor ich auf diesen Haupttheil näher eingehe, erübrigt es im Folgenden noch, zur Erklärung der Tabellen und zur Beurtheilung der gewonnenen Daten einen einzelnen Verbrennungsversuch bis in's kleinste Detail wiederzugeben und ferner diejenigen Aenderungen in der Methode darzulegen, welche sich im Verlauf der Versuche noch ergeben haben und nicht unwesentlich zur Erhöhung der Genauigkeit der Daten mit beitragen. Sie betreffen die Berücksichtigung des Einflusses der strahlenden Wärme.

Einfluss der strahlenden Wärme.

Das Princip der Methode, hinsichtlich deren Einzelnheiten ich auf die citirte Abhandlung verweise, ist in kurzer Wiederholung: Die Substanzen, deren Verbrennungswärme bestimmt werden soll, werden mit einer unveränderlichen Menge von Oxydationsmischung (chlorsaures Kali unter Zusatz von etwas Braunstein) verbrannt, die entwickelten Wärmemengen auf Wasser übertragen und so gemessen. Die Verbrennungswärme der Substanz wird dann nach Abzug des ein für alle Mal bestimmten Wärmewerthes der Oxydationsmischung gefunden. Eine jede Wärmebestimmung ist mit einer quantitativen Bestimmung des gebildeten Chlorkaliums verbunden, wonach nur diejenigen Versuche als gültig betrachtet werden, bei welchen mindestens eine Zersetzung von 99% des $KClO_3$ stattgefunden hat. Diese Methode ist so, wie sie von Prof. Stohmann beschrieben, für alle folgenden Bestimmungen verwendet werden. Nur hinsichtlich der Art der Wärmebestimmung ist eine Aenderung vorgenommen.

Die Löslichkeit des Chlorkaliums im Verbrennungsrückstande lässt sich für die Wärmebestimmung auf zweierlei Weise in Rechnung ziehen. Entweder man dehnt einen Versuch nur gerade so lange aus, als Zeit erforderlich ist, die entwickelte Wärme gleichmässig zu vertheilen, und bestimmt dann die Menge des ungelöst gebliebenen Chlorkaliums, oder man wartet mit dem Ablesen der Endtemperatur, bis alles Chlorkalium gelöst ist. Beides hat seine Bedenken. Im ersten Falle bleibt circa ein Viertel des Chlorkaliums ungelöst, und das gelöste Chlorkalium kann trotz

fortwährenden Auf- und Abbewegens des Rührwerkes nicht durchaus gleichmässig im Calorimeterwasser vertheilt werden. Die Chlorbestimmung in einer in diesem Augenblick herauspipettirten Menge Wassers würde das während des Versuchs gelöste Chlorkalium um so ungenauer angeben, je weniger davon gelöst war. Schlägt man den zweiten Weg ein, so entsteht durch die längere Dauer des Versuchs die Schwierigkeit der Berichtigung für den wärmenden und kältenden Einfluss der umgebenden Luft. Dennoch empfahl sich dieser Weg, jedoch mit der Einschränkung von 5 Minuten als Maximaldauer. Die mehr oder weniger geringe Menge etwa ungelöst gebliebenen Chlorkaliums wurde sofort nach jedem Versuche bestimmt und als Correction in Rechnung gebracht.

Es galt nun, den Einfluss der strahlenden Wärme zu berücksichtigen. Wie in Prof. Stohmann's Abhandlung angegeben ist, wurde hierzu die Rumford'sche Compensationsmethode benutzt. In der Meinung, dass in gleichen Zeiträumen die Erwärmung und Abkühlung des Apparates durch Strahlung sich bis zu einer nicht beachtenswerthen kleinen Differenz gegenseitig compensirten, wenn die Temperatur der umgebenden Luft möglichst genau zwischen Anfangs- und Endtemperatur des Calorimeterwassers lag, war das Hauptaugenmerk bei allen Versuchen darauf gerichtet, die Zeitdauer vor und nach der Verbrennung vollkommen gleich zu machen. Spätere Untersuchungen zeigten die Irrigkeit dieser Annahme. Die Nähe des Beobachters und besonders das Bewegen des Rührwerkes mit der Hand üben trotzdem, dass der Apparat durch Umhüllung mit schlechten Wärmeleitern möglichst geschützt ist, einen zu bedeutenden wärmenden Einfluss aus, als dass er vernachlässigt werden konnte. Es ist dieser Einfluss variabel je nach Versuchsdauer und Temperatursteigerung. Wären diese beiden Factoren bei allen Versuchen in genau gleicher Grösse aufgetreten, so käme er für die Berechnung der Verbrennungswärme der Substanz gar nicht in Frage, denn er wäre vollständig in der allgemeinen Correctionszahl mit enthalten. Da dies jedoch kaum annähernd der Fall ist, so machte sich auf Grund besonderer Versuche, durch welche die Temperaturänderung

des Calorimeterwassers unter dem Einfluss der strahlenden Wärme für alle vorkommenden Verhältnisse ermittelt wurde, eine Umrechnung der gesammten bisherigen Resultate, besonders der Correctionszahl, nothwendig.

In untenstehender Tabelle sind diese Versuche wiedergegeben. Sie wurden genau analog den Verbrennungsversuchen eingerichtet. Bei den Bestimmungen, wo die Temperatur des Calorimeterwassers unter derjenigen der umgebenden Luft liegt, wurde 4 Minuten ununterbrochen das Rührwerk in Bewegung gesetzt, während der 5. dasselbe herausgenommen, die Taucherglocke abgehoben, wieder aufgesetzt und hineingesenkt. Bei den übrigen wurde 5 Minuten lang das Rührwerk in Bewegung gesetzt und zuletzt dreimal dasselbe schnell über die Wasserfläche gehoben und wieder gesenkt. Die Versuche gelten auch für die Bestimmungen von Lösungswärmen, denn das Herausnehmen und Wiederhineinsenken des Rührwerkes, das bei diesen Bestimmungen fortfällt, verändert erfahrungsgemäss die Temperatur des Calorimeterwassers nicht.

Temperat. der Luft.	Anf.- u. Endtemper. des Calorimeterwassers.	Differenz zwischen Anfangstemper. u. Lufttemp.	Temperat.-änderg. des Calorimet.-Wassers innerhalb 5 Min.	Die Werthe der beiden letzten Columnen im Mittel.	
18,7°	15,315—15,400°	— 3,4°	+ 0,085°	— 3,4°	+ 0,093°
18,85	15,400—15,500	— 3,45	+ 0,100		
18,9	15,500—15,595	— 3,4	+ 0,095		
18,9	17,500—17,555	— 1,4	+ 0,055	— 1,21	+ 0,046
18,9	17,555—17,610	— 1,35	+ 0,055		
18,85	17,610—17,660	— 1,24	+ 0,050		
18,8	17,660—17,715	— 1,14	+ 0,055		
18,75	17,715—17,755	— 1,04	+ 0,040		
18,8	17,755—17,790	— 1,05	+ 0,035		
18,9	17,795—17,825	— 1,10	+ 0,030		
19,2	17,825—17,875	— 1,38	+ 0,050		
18,75	18,215—18,245	— 0,54	+ 0,030	— 0,60	+ 0,028
18,8	18,245—18,275	— 0,56	+ 0,030		
18,9	18,275—18,300	— 0,63	+ 0,025		
18,95	18,300—18,325	— 0,65	+ 0,025		
18,9	18,945—18,960	0	+ 0,015	0	+ 0,015

Temperat. der Luft.	Anf.- u. Endtemper. des Calorimeterwassers.	Differenz zwischen Anfangstemper. u. Lufttemp.	Temperat.-Aenderg. d. Calorimet.-Wassers innerhalb 5 Min.	Die Werthe der beiden letzten Columnen im Mittel.	
18,95°	19,260—19,275°	+ 0,69°	+ 0,015°	+0,69°	+0,015°
18,95	19,275—19,290	+ 0,68	+ 0,015		
17,05	18,300—18,315	+ 1,3	+ 0,015		
17,15	18,315—18,335	+ 1,15	+ 0,020	+1,15	+0,015
17,25	18,335—18,350	+ 1,1	+ 0,015		
17,3	18,350—18,360	+ 1,05	+ 0,010		
17,3	18,840—18,855	+ 1,54	+ 0,015		
17,3	18,855—18,875	+ 1,55	+ 0,020	+1,57	+0,014
17,3	18,875—18,880	+ 1,57	+ 0,005		
17,25	18,880—18,895	+ 1,63	+ 0,015		
17,2	19,100—19,090	+ 1,9	— 0,01		
17,0	19,090—19,085	+ 2,1	— 0,015		
17,1	19,085—19,085	+ 2,0	0	+1,96	—0,004
17,15	19,085—19,085	+ 1,9	0		
17,15	19,085—19,090	+ 1,9	+ 0,005		

Durch Interpolation ergiebt sich aus diesen Daten folgende Reihe:

Differ. zwischen der Temper. des Calorim.-Wass. u. d. Luft.	Temper.-Aendrg. innerhalb 5 Minuten.	Differ. zwischen der Temper. des Calorim.-Wass. u. d. Luft.	Temper.-Aendrg. innerhalb 5 Minuten.
— 3,0°	+ 0,085°	— 1,6°	+ 0,055°
— 2,9	+ 0,083	— 1,5	+ 0,052
— 2,8	+ 0,080	— 1,4	+ 0,050
— 2,7	+ 0.078	— 1,3	+ 0,048
— 2,6	+ 0,076	— 1,2	+ 0,046
— 2,5	+ 0,074	— 1,1	+ 0,043
— 2,4	+ 0,072	— 1,0	+ 0,040
— 2,3	+ 0,070	— 0,9	+ 0,037
— 2,2	+ 0,067	— 0,8	+ 0,034
— 2,1	+ 0,065	— 0,7	+ 0,031
— 2,0	+ 0,063	— 0,6	+ 0,028
— 1,9	+ 0,061	— 0,5	+ 0,025
— 1,8	+ 0,059	— 0,4	+ 0,022
— 1,7	+ 0,057	— 0,3	+ 0,019

Differ. zwischen der Temper. des Calorim.-Wass. u. d. Luft.	Temper.-Aendrg. innerhalb 5 Minuten.	Differ. zwischen der Temper. des Calorim.-Wass. u. d. Luft.	Temper.-Aendrg. innerhalb 5 Minuten.
— 0,2°	+ 0,016°	+ 2,1°	— 0,007°
— 0,1	+ 0,015	+ 2,2	— 0,011
0	+ 0,015	+ 2,3	— 0,014
+ 1,5	+ 0,014	+ 2,4	— 0,018
+ 1,6	+ 0,011	+ 2,5	— 0,021
+ 1,7	+ 0,007	+ 2,6	— 0,025
+ 1,8	+ 0,004	+ 2,7	— 0,028
+ 1,9	0	+ 2,8	— 0,032
+ 2,0	— 0,004	+ 2,9	— 0,035

Diese Interpolationstabelle ist für alle folgenden Versuche benutzt worden. Wie man bei Vergleichung der einzelnen Zahlen dieser Tabelle mit den betreffenden aus der Versuchstabelle sieht, decken sich die correspondirenden Werthe nicht vollständig. Es beträgt jedoch die grösste Differenz nur 0,01°.

Prüfung des Thermometers.

Das bei allen Versuchen benutzte Thermometer ist ein Quecksilberthermometer mit Celsius'scher Skala. Es reicht von 13—23°. Die Länge des Abstandes zwischen 2 Gradtheilstrichen beträgt 27 Mm. Die Theilung ist bis auf 0,02° ausgeführt, bis auf 0,005° kann, bei einiger Uebung mit blossem Auge, abgelesen werden.

Dieses Calorimeter-Thermometer, sowie das Normalthermometer, mit welchem ersteres verglichen worden ist, sind beide 1872 verfertigt worden.

Normalthermometer. Die Bestimmung des Siedepunktes geschah mit dem bekannten Apparate. Zwei Beobachtungen wurden gemacht. Nach der ersten blieb das Quecksilber bei 100,2° constant. Der Barometerstand war 741 Mm. Nach der Regnault'schen Tabelle der Spannkraft der Wasserdämpfe war also die Temperatur des Wasser-

dampfes gleich 99,3°. Hiernach entspricht der Theilstrich 100 des Normalthermometers 99,10°.

Nach der zweiten Beobachtung blieb das Quecksilber bei 100,3° constant. Der Barometerstand war 745 Mm. Der Theilstrich 100 des Normalthermometers entspricht also 99,15°.

Das Mittel aus beiden Beobachtungen ist 99,13°.

Zur Bestimmung des Nullpunktes wurde das Thermometer derartig in ein mit Eisstückchen gefülltes cylindrisches Gefäss gesenkt, dass es von dem vom Eise heruntersickernden Wasser benetzt wurde, ohne in das unten sich ansammelnde Schmelzwasser einzutauchen. Der Nullpunkt lag bei dem Theilstrich 0 des Thermometers.

Die Calibrirung des Normalthermometers geschah durch losgetrennte Quecksilberfäden von den Längen 80,1°, 65,15°, 60,35° und 20,75°. Die Abstände zwischen den Theilstrichen 0—10° als Einheit genommen, drückt folgende Tabelle die zwischen je 2 Theilstrichen von 0—25 enthaltenen Volumina aus.

Stand des Quecksilbers an der Theilung.	Volumzunahme in d. gewählten Einheit.	Stand des Quecksilbers an der Theilung.	Volumzunahme in d. gewählten Einheit.
0	0	16	16,01
1	1	17	17,02
5	5	18	18,03
10	10	19	19,04
11	11	20	20,05
12	12	21	21,05
13	13	22	22,05
14	14	23	23,05
15	15	24	24,05
		25	25,05

Die Summe sämmtlicher Volumeinheiten, entsprechend dem Raume innerhalb der Theilstriche 0—100, war 99,68. Es ist also der Werth einer Volumeinheit gleich

$$\frac{99{,}13}{99{,}68} = 0{,}9945°.$$

Die mit Hülfe dieses Werthes corrigirten Anzeigen des Normalthermometers in der für das Calorimeter-Thermometer gebotenen Ausdehnung giebt folgende Tabelle an.

Stand des Quecksilbers an der Theilung.	Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius.	Stand des Quecksilbers an der Theilung.	Werthe der Angaben der Theilung in Graden nach Celsius.
13	12,929	20	19,940
14	13,924	21	20,934
15	14,918	22	21,929
16	15,922	23	22,923
17	16,926	24	23,918
18	17,931	25	24,912
19	18,935		

Calorimeter-Thermometer. Um den Werth einer Gradangabe am Calorimeter-Thermometer festzustellen, wurde dasselbe mit dem Normalthermometer in das mit Wasser gefüllte Calorimeter gesenkt, das Rührwerk in Bewegung gesetzt und von 5 zu 5 Minuten der Stand des Quecksilbers an beiden Thermometern abgelesen. Dasselbe Verfahren wurde für verschiedene Temperaturen wiederholt.

Die Mittel aus je 6—8 Ablesungen sind:

	Normaltherm.	Calorimetertherm.
1)	23,798° corrig.	23,198°
2)	19,136 „	18,510
3)	16,079 „	15,439

Durch Vergleichung der Ablesungen 1 mit denen von 2 erhält man als Werth eines Grades des Calorimeter-Thermometers 0,995° und durch Vergleichung der Ablesungen 2 mit denen von 3 für einen Grad ebenfalls 0,995°. Mit Vernachlässigung dieser geringen Abweichung habe ich für alle Versuche dieses Thermometer ohne weitere Correction benutzt.

Bestimmung der Lösungswärme des Chlorkaliums.

Die Wärmebindung beim Lösen des Chlorkaliums in Wasser ist vielfach bestimmt worden. Es weichen jedoch die Resultate der einzelnen Forscher so weit von einander ab, dass es mir nothwendig schien, diese für die vorliegende Arbeit höchst wichtige Zahl von Neuem zu bestimmen. Das Chlorkalium, gewonnen aus der Zersetzung von chlorsaurem Kali unter Zusatz von Braunstein, war völlig rein. Die Temperatur desselben war gleich der des Arbeitsraumes. Da die Differenz zwischen dieser und der Anfangstemperatur des Calorimeterwassers nur 0,5° bis 0,7° bei den verschiedenen Versuchen betrug, konnte der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigt werden. Ein jeder Versuch dauerte genau 3 Minuten, innerhalb welcher Zeit die Lösung beendet und die Temperatur des Calorimeterwassers eine gleichmässige geworden war. Die Berechnung der Resultate geschah nach den Gleichungen:

$$s = [(G + g)w + W][t_z - t_a]$$

und

$$S = \frac{s}{g} \cdot 74{,}6,$$

worin bedeutet:

t_a die Anfangstemperatur,
t_z die Endtemperatur,
G das Gewicht des Wassers = 2000 Grm.,
g das Gewicht des Chlorkaliums = 41,444 Grm.,
w die spec. Wärme der Lösung $G : g$, nach J. Thomsen[1]) = 0,97,
W den Wärmewerth des Apparates = 128,
s den Wärmeeffect für g,
S den Wärmeeffect für 1 Mol. Chlorkalium. Die Temperatur des Arbeitsraumes T lag zwischen 17° bis 20°.

In meiner unlängst erschienenen Mittheilung[2]) ist der Einfluss der strahlenden Wärme irrthümlich vernachlässigt worden. Ist er auch bei der kurzen Versuchsdauer und der geringen Temperaturdifferenz nur unbedeutend, so musste er

---

[1]) Pogg. Ann. **142**, 337.
[2]) Dies. Journ. [2] **19**, 143 (1879).

doch berücksichtigt werden. Es geschah diese Correction c nach der Interpolationstabelle.

Nr.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	c	s	S	S im Mittel.
1	16,6°	17,075°	15,900°	—1,175°	—0,018°	—2515°	—4527°	
2	18,1	18,685	17,535	—1,150	—0,016	—2458	—4424	
3	19,8	20,300	19,125	—1,175	—0,018	—2515	—4527	
4	19,6	20,125	18,975	—1,150	—0,016	—2458	—4424	—4482°
5	19,4	19,915	18,745	—1,170	—0,015	—2498	—4496	
6	19,2	19,840	18,665	—1,175	—0,015	—2509	—4516	
7	19,3	19,905	18,745	—1,160	—0,016	—2479	—4462	

Wie die Tabelle zeigt, so ist in Folge von Beobachtungsfehlern die grösste Differenz vom Mittelwerth 60 cal., d. i. 1,3 %. Die Zahl — 4482 cal. stimmt ausgezeichnet mit den von J. Thomsen und von A. Winkelmann erhaltenen Werthen überein, weniger dagegen mit denen anderer Forscher. Wegen der Verschiedenheit der Lösungswärme und der Versuchstemperatur sind die Daten der einzelnen Forscher nicht direct vergleichbar. Aus Winkelmann's[1]) ausgedehnten Untersuchungen lässt sich jedoch die Lösungswärme für jeden gegebenen Procentgehalt der Lösung leicht entnehmen. Um noch diesen Wärmewerth auf eine gegebene Versuchstemperatur zu führen, gestattete ich mir die Voraussetzung, dass bei gleichem Gewichtsverhältnisse der Lösung mit steigender Temperatur der Wärmewerth proportional abnimmt. Streng genommen trifft diese Voraussetzung zwar nicht genau zu. Jedoch ist die Correction, welche so für die nur wenig verschiedenen Versuchstemperaturen angebracht wurde, selbst nur eine verschwindend kleine. Die folgende Tafel enthält in Columne A die von den einzelnen Beobachtern gefundenen Lösungswärmen und in B den auf genau dieselbe Versuchstemperatur und dasselbe Gewichtsverhältniss der Lösung bezogenen Werth, wie er sich aus Winkelmann's Untersuchungen ergiebt.

[1]) Pogg. Ann. **149**, 21.

	Versuchstemper.	Lösungsverhältniss.	A. Wärmetönung für 1 Mol.	B. Dasselbe nach Winkelmann.	Differ. A—B.
J. Thomsen[1])	18°	2,07 %	— 4440°	— 4455°	— 15°
do. [2])	18	2,07	— 4413	— 4455	— 42
v. Rechenberg	17—20	2,07	— 4482	— 4448	+ 34
Berthelot[3])	17	1—2	— 4190	— 4483	—293
Favre u. Valson[4])	15	7,45	— 4462	— 4331	+131
Rüdorff[5])	13	28,6	— 3291	— 3905	—614

Für die folgenden Versuche wurde der von mir gefundene Werth — 4482 Cal. als Lösungswärme für 1 Mol. oder — 60 Cal. für ein Gramm Chlorkalium benutzt.

Ein Verbrennungsversuch in seinen Einzelheiten.

Verbrannt wurden 1,250 Grm. Rohrzucker mit 15 Grm. Oxydationsmischung unter Zusatz von 2,5 Grm. Bimsstein (Versuch No. 3, s. S. 15).

Stadien dieses Verbrennungsversuches.	Temperaturen des Calorim.-Wassers.	Dauer der einzelnen Stadien.
a) Beginn des Versuches	16,810°	5 Min.
b) Beginn der Verbrennung	16,860	0,75
c) Ende der Verbrennung	—	0,5
d)	19,3	1
e) Maximalhöhe des Quecksilbers . .	19,73	3,5
f) Ende des Versuchs	19,565	

Temperatur der umgebenden Luft . . . . . 18,15°

Einfluss der strahlenden Wärme innerhalb a. bis b. bei Temperaturdifferenz — 1,4°: . . . . . + 0,050°

[1]) Dies. Journ. [2] **11**, 140.
[2]) Das. [2] **17**, 166.
[3]) Compt. rend. **77**, 26.
[4]) Das. **77**, 802.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, 68.

Einfluss der strahlenden Wärme innerhalb c. bis f. bei Temperaturdifferenz + 1,4°:	+ 0,014°
Differenz zwischen End- und Anfangstemperatur . . .	+ 2,750°
Correction für Wärmestrahlung	— 0,064°
Wahre Temperatursteigerung durch die Verbrennung . .	+ 2,686°
Wärmewerth des mit 2000 Ccm. Wasser gefüllten Apparates	2128
Durch die Verbrennung erhaltene Wärmemenge 2128 . 2,686 =	5716°
Chlorkalium ungelöst: 0,1 Grm. . . . . =	— 6°
Wärmemenge, resultirend aus der Verbrennung mit vollständiger Lösung des Chlorkaliums: 5716 — 6 . . . . =	5710°
Wärmewerth der Oxydationsmischung	490°
Verbrennungswärme von 1,25 Grm. Rohrzucker: 5710 — 490 =	5220°
Verbrennungswärme von 1 Grm. Rohrzucker	4176°

Die verschiedenen Temperaturablesungen für die einzelnen Stadien eines Versuchs in obiger Tabelle geschahen, um eine möglichst genaue Berechnung der Correction für die Wärmestrahlung daraus bilden zu können.

Für das Stadium a. bis b. ist nach der Interpolationstabelle die Correction 0,050° angebracht worden. Wie man sieht, stimmt diese Grösse auch genau mit den Temperaturablesungen bei diesem Versuche überein: Von 16,810° erhob sich die Temperatur des Calorimeterwassers bis zu 16,860°.

Der Einfluss der strahlenden Wärme von b. bis c. ist gleich 0 zu rechnen. Von c. bis d. ist ein rapides Steigen der Temperatur in Folge der bei der Verbrennung entwickelten Wärme zu erkennen, das in e. langsam seinen Höhepunkt erreicht, gehemmt durch den calorisch negativen Einfluss des sich lösenden Chlorkaliums, und von e. bis f. dann in ein langsames, zuletzt fast unmerkliches Sinken übergeht. Ohne einen Fehler zu begehen, kann man die einzelnen Stadien c. bis d., d. bis e. und e. bis f. in das eine c. bis f. zusammenziehen und als Correction die Grösse der Wärmestrahlung des Calorimeterwassers von 19,560° zur Lufttemperatur 18,15° innerhalb dieser 5 Minuten ansehen. Fasst man nun den Einfluss der strahlenden Wärme während des gesammten Versuches zusammen, so ergiebt sich, dass während der ersten 5 Minuten bis zum Beginn der Verbrennung die Temperatur des Calorimeterwassers durch

ihn um 0,050° und während der zweiten 5 Minuten um 0,014° gestiegen ist, insgesammt also um 0,064°. Um diese Grösse also muss die abgelesene Temperatursteigerung vermindert werden, um die wahre, nur durch die Verbrennung entstandene zu erhalten. Hieraus ist ersichtlich, dass die Einrichtung der ersten 5 Minuten den Einfluss der strahlenden Wärme nicht compensirt, wie irrthümlich angenommen war, sondern gerade entgegengesetzt wirkt. Deshalb ist bei allen späteren Versuchen dieses erste Stadium a. bis b. so weit als irgend möglich abgekürzt worden.

In nachfolgenden Versuchstabellen bedeutet:

T die Temperatur der umgebenden Luft (im Mittel 17—18°),

t_a die Temperatur des Calorimeterwassers bei Beginn des Versuchs,

t_z die Temperatur des Calorimeterwassers nach Beendigung des Versuchs,

m die Dauer der Versuchsstadien a. bis b. und c. bis f., in Minuten ausgedrückt,

c die Correction für die strahlende Wärme für die beiden unter m angegebenen Versuchsstadien, erhalten nach den betreffenden Temperaturdifferenzen und nach der Zeitdauer aus der S. 8 angegebenen Interpolationstabelle,

k_1 die Menge des während des Versuchs gelösten Chlorkaliums,

k_2 die Menge des durch die Verbrennung gebildeten Chlorkaliums (excl. des dampfförmig entwichenen), ($k_2 - k_1$ giebt also die Menge des ungelöst gebliebenen KCl),

w_1 die Wärmemenge, welche die Verbrennung ohne Correction für das ungelöst gebliebene Chlorkalium ergab, berechnet nach der Gleichung:

$$w_1 = [G + g]\,[(t_z - t_a) - c],$$

worin G das Gewicht des Calorimeterwassers = 2000 Grm. und g den Wasserwerth des leeren Apparates = 128 [1]) bezeichnet,

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 130 (1879).

w_2 die Wärmemenge w_1 nach Einführung der Correction für das während des Versuchs ungelöst gebliebene Chlorkalium.

Endlich die letzte Columne enthält die Verbrennungswärme von 1 Grm. der untersuchten Substanz.

Hinsichtlich der Grösse der Wärmeeinheit machte es sich nothwendig, 2 Arten von Calorien zu unterscheiden, in deren Bezeichnungsweise ich Berthelot's[1]) praktischem Vorgange gefolgt bin, wonach „Calorie“ mit grossem Anfangsbuchstaben diejenige Wärmemenge ausdrückt, welche zur Erwärmung eines Kilogramms Wasser um 1° nöthig ist, und unter „calorie“ mit kleinem Anfangsbuchstaben die Wärmemenge verstanden ist, welche die Erwärmung eines Gramms Wasser um 1° erfordert.

Bestimmungen von Verbrennungswärmen.

Rohrzucker.

Weisser Candiszucker wurde fein gepulvert und bei 100° getrocknet. Eine Aschenbestimmung zeigte nur Spuren unorganischer Verunreinigungen. Eine Untersuchung auf Traubenzucker liess ihn in dieser Beziehung als völlig rein erkennen.

Tabelle I.

Zur Verbrennung gelangten 1,250 Grm. Rohrzucker.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungswärme von 1 Grm. Rohrz.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
18,7	17,300	20,065	2,765	5+5	— 0,064	8,09	8,09	5737	5737	4198
19,2	17,680	20,445	2,765	6+6	— 0,077	8,00	8,11	5710	5704	4172
18,2	16,810	19,560	2,750	5+5	— 0,064	8,00	8,11	5716	5710	4176
15,8	14,390	17,100	2,710	2+5	— 0,035	8,11	8,11	5692	5692	4162
15,5	14,080	16,790	2,710	2+5	— 0,035	8,11	8,11	5692	5692	4162
16,4	15,045	17,755	2,710	2+5	— 0,035	8,11	8,11	5692	5692	4162
14,8	13,390	16,100	2,710	2+5	— 0,035	8,07	8,08	5692	5692	4162
19,0	17,730	20,430	2,700	0+5	— 0,015	8,00	8,00	5714	5714	4180
18,4	17,060	19,760	2,700	0+5	— 0,015	8,06	8,06	5714	5714	4180
17,6	16,180	18,870	2,690	0+5	— 0,015	8,04	8,04	5692	5692	4162
17,4	15,900	18,590	2,690	0+5	— 0,015	8,03	8,03	5692	5692	4162

[1]) M. Berthelot, Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie, Paris 1879, **1**, 321.

Selten versagte eine Verbrennung, wenn man Sorge trug, dass die oberste und unterste Schicht im Verbrennungscylinder ohne Bimssteinzusatz blieb, dass ferner die Gesammtmischung so gleichmässig und innig als irgend möglich verrieben und schliesslich der Verbrennungscylinder möglichst locker gefüllt wurde. Oben und unten lagen je 0,125 Grm. Zucker mit 1,5 Grm. Oxydationsmischung und in der Mitte die restirenden 1 Grm. Zucker mit den 12 Grm. Oxydationsmischung unter Zusatz von 2,5 Grm. Bimsstein. Die Berechnung der Verbrennungswärme der Substanz geschah durch Einführung der constanten Correctionszahl 490, wie sie als mittlerer Wärmewerth der Oxydationsmischung aus den Rohrzucker-, Naphtalin- und Weinsäure-Verbrennungen erhalten wurde (siehe S. 21).

Tabelle II. 1,500 Grm. Rohrzucker.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungswärme von 1 Grm. Rohrz.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
18,7	17,025	20,295	3,270	5,5+5,5	— 0,073	7,51	8,05	6803	6773	4189
18,3	16,720	19,980	3,260	5,5+5,5	— 0,073	7,78	8,10	6782	6757	4178
15,6	14,080	17,270	3,190	0+5	— 0,014	8,01	8,01	6759	6759	4179
16,8	15,125	18,310	3,185	0+5	— 0,014	8,02	8,02	6748	6748	4172
16,4	14,810	18,000	3,190	0+5	— 0,014	8,01	8,01	6759	6759	4179
18,1	16,380	19,560	3,180	0+5	— 0,014	8,00	8,00	6737	6737	4165

Die Verbrennung war selten gleichmässig zu erlangen. Von circa 50 Verbrennungen zeigten nur diese 6 normale Zersetzung des chlorsauren Kalis. Bei den Verbrennungsversuchen mit 1,25 Grm. Rohrzucker betrug die Dauer der Verbrennung 0,7 Minuten, bei diesen nur 0,5 bis 0,6.

Tabelle III. 1,750 Grm. Rohrzucker.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungswärme von 1 Grm. Rohrz.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
18,0	15,960	19,630	3,670	0+5	— 0,011	8,00	8,00	7786	7786	4170
18,1	16,230	19,900	3,670	0+5	— 0,004	8,04	8,04	7801	7801	4178
19,1	17,235	20,910	3,675	0+5	— 0,004	8,03	8,05	7786	7786	4170
16,5	14,710	18,375	3,665	0+5	0	8,02	8,02	7799	7799	4176
18,4	16,550	20,220	3,670	0+5	— 0,004	8,03	8,03	7801	7801	4178

Die Verbrennung gestaltete sich noch ungünstiger wie bei den Versuchen mit 1,5 Grm. Rohrzucker.

Aus diesen 22 Beobachtungen ergiebt sich als Verbrennungswärme für

1 Grm. Rohrzucker 4173 cal.

und für 1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$ 4173 . 342 = 1427 Cal. Nach Frankland's Bestimmungen beträgt die Verbrennungswärme von 1 Grm. Rohrzucker 3348 cal., also von 1 Mol. Rohrzucker 1145 Cal., d. i. verglichen mit meiner Zahl gleich einer Differenz von 20 %.

Die Berechnung des Wärmewerthes der Oxydationsmischung hat Prof. Stohmann in seiner Abhandlung gezeigt. Führen wir diese Rechnung mit Hülfe oben gewonnener Zahlen aus, so erhalten wir:

1) bei Vergleichung von Tab. I mit Tab. II:

1,5 Grm. Rohrz. + 15 Grm. Oxydationsm. = 6757 im Mittel.
1,25 „ „ + 15 „ „ = 5703 „ „

Demnach 15 Grm. Oxydationsm. = 433 cal.

2) bei Vergleichung von Tab. I mit Tab. III:

1,75 Grm. Rohrz. + 15 Grm. Oxydationsm. = 7795 cal. im Mittel.
1,25 „ „ + 15 „ „ = 5703 „ „ „

Demnach 15 Grm. Oxydationsm. = 473 cal.

3) bei Vergleichung von Tab. II mit Tab. III:

1,75 Grm. Rohrz. + 15 Grm. Oxydationsm. = 7795 cal. im Mittel.
1,5 „ „ + 15 „ „ = 6757 „ „ „

Demnach 15 Grm. Oxydationsm. = 529 cal.

Weinsäure. (Gewöhnliche Weinsäure, Rechtsweinsäure.)

Tabelle I. Verbrannt: 2,500 Grm. Weinsäure.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrenn.-wärme von 1 Grm. Weinsäure.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
19,2	18,265	20,230	1,965	6+6	— 0,065	8,03	8,04	4012	4012	1409
20,0	19,050	20,990	1,940	5,5+5,5	— 0,059	8,02	8,02	4003	4003	1405
21,0	20,040	21,900	1,940	6+6	— 0,065	8,02	8,02	3992	3992	1401
20,9	19,930	21,880	1,950	6+6	— 0,065	8,01	8,01	4011	4011	1408

Tabelle II. Verbrannt: 3,000 Grm. Weinsäure.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrenn.-Wärme von 1 Grm. Weinsäure.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
19,6	18,470	20,745	2,275	6+6	— 0,072	8,02	8,03	4688	4688	1400
21,7	20,550	22,830	2,280	5+5	— 0,060	8,01	8,01	4724	4724	1411
20,8	19,630	21,920	2,290	5,5+5,5	— 0,066	8,02	8,02	4733	4733	1414

Tabelle III. Verbrannt: 4,000 Grm. Weinsäure.

20,3	18,840	21,800	2,96	5,5+5,5	— 0,078	8,03	8,03	6144	6144	1414
20,2	18,750	21,700	2,95	6+6	— 0,079	8,01	8,01	6109	6109	1405
21,2	19,740	22,690	2,95	5+5	— 0,066	8,02	8,02	6137	6137	1412

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Weinsäure ist als Mittel dieser 10 Beobachtungen:

= 1408 cal.

und von 1 Mol. $C_4H_6O_6$ (150 Grm.)

= 211 Cal.

Der Wärmewerth der Oxydationsmischung berechnet sich aus diesen 3 Versuchsreihen auf 470 cal., 497 cal. und 482 cal.

Naphtalin.

Das Naphtalin wurde über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Verbrennung verlief so stürmisch, dass trotz eines reichlichen Zusatzes von Bimsstein deren Dauer nicht über 0,4 Minuten betrug. Die ungelöst entweichenden Chlorkaliumdämpfe waren deshalb so beträchtlich, dass ihre Menge für jeden Versuch besonders bestimmt und in Rechnung gestellt werden musste. Die Bestimmung geschah indirect durch Bestimmung des im Calorimeterwasser gelösten KCl und $KClO_3$.

Tabelle I. Verbrannt: 0,800 Grm. Naphtalin.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrenn.-wärme von 1 Grm. Naphtalin.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
16,5	14,350	18,360	4,010	3+3	— 0,035	6,37	7,67	8459	8360	9838
18,3	16,295	20,290	3,995	3,5+3,5	— 0,041	6,94	7,68	8414	8348	9823
20,1	18,065	22,080	4,015	3,5+3,5	— 0,041	6,59	7,79	8457	8370	9850

Bei dem ersten Versuche waren 0,37 Grm., bei dem zweiten 0,35 Grm. und bei dem dritten 0,4 Grm. Chlorkalium dampfförmig entwichen.

Tabelle II. Verbrannt: 1,000 Grm. Naphtalin.

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrenn.-Wärme von 1 Grm. Naphtalin.
°	°	°	°		°	Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
18,5	16,010	20,915	4,905	3+3	— 0,034	7,12	7,60	10365	10310	9820
17,3	14,835	19,750	4,915	3+3	— 0,034	6,85	7,61	10387	10316	9826

Die Menge des Chlorkaliumdampfes betrug bei dem ersten Versuche 0,45 Grm. und bei dem zweiten 0,42 Grm. Hiernach ist die Verbrennungswärme

von 1 Grm. Naphtalin = 9831 cal.

und von 1 Mol. $C_{10}H_8$ (128 Grm.) = 1258 Cal.

Als Wärmewerth der Oxydationsmischung ergiebt sich aus diesen beiden Versuchsreihen die Zahl 543 cal.

Recapitulirt man die einzelnen, bis jetzt erhaltenen Wärmewerthe für die Oxydationsmischung:

a) aus den Rohrzucker-Verbrennungen: 433, 473, 529;

b) aus den Weinsäure-Verbrennungen: 470, 497, 482;

c) aus den Naphtalin-Verbrennungen: 543,

so erhält man als Mittel dieser 7 Zahlen

+ 490 cal.

als calorischen Effect der 15 Grm. Oxydationsmischung, der Papierblättchen, der Zündschnur und all der kleinen, bei jeder Verbrennung in gleicher Grösse auftretenden Correctionen. Sie sind von Prof. Stohmann ihrer Art und ungefähren Grösse nach eingehend erörtert worden. Die frühere Correctionszahl, wie in genannter Abhandlung von Prof. Stohmann angegeben ist, betrug 602 cal. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die frühere Zahl noch die Correction für die strahlende Wärme mit enthielt, die jetzt aus ihr eliminirt und besonders in Rechnung gestellt ist.

Um zu zeigen, dass die mit Hülfe dieser Corrections-

zahl gewonnenen Verbrennungswärmen denselben Werth haben, als ob die Substanzen mit freiem Sauerstoff verbrannt wären, sei im Folgenden die Art der Berechnung der Correctionszahl in Form eines chemischen Processes gekleidet. Es soll hierzu die Verbrennung von Rohrzucker dienen. Auf die praktischen Gewichtsverhältnisse ist keine Rücksicht genommen, dagegen ist das Molecularverhältniss von Oxydationsmischung zur Substanz so gewählt, dass, wie bei allen Versuchen, ein Theil des durch Zersetzung des chlorsauren Kalis entwickelten Sauerstoffs frei entweicht.

Process I.

$C_{12}H_{22}O_{11} + 24KClO_3 = 12CO_2 + 11H_2O + 24KCl + 24O_2$. α Cal.

Dieser Process einer vollständigen Verbrennung lässt sich in 2 Abtheilungen zerlegt denken:

$24KClO_3 = 24KCl + 36O_2$ . . . . . a Cal.

$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 12CO_2 + 11H_2O$ . . . . . b Cal.

Process II (doppelte Substanzmenge).

$2C_{12}H_{22}O_{11} + 24KClO_3 = 24CO_2 + 22H_2O + 24KCl + 12O_2$. β Cal.

oder zerlegt gedacht:

$24KClO_3 = 24KCl + 36O_2$ . . . . . a Cal.

$2C_{12}H_{22}O_{11} + 24O_2 = 24CO_2 + 22H_2O$ . . . . . 2b Cal.

Die constante Correctionszahl ist a und ihre Grösse gleich $2\alpha - \beta$. Vergegenwärtigt man sich nun den praktischen Versuch, so ist klar, dass für alle Verbrennungsversuche die aus den Rohrzucker-, Weinsäure- und Naphtalinverbrennungen gewonnene Correctionszahl so lange ein und denselben Werth behält, als man sorgfältig darauf Rücksicht nimmt, dass keine einzige der durch sie vertretenen Grössen irgendwie verändert wird. Ferner ergiebt sich aus obigen Gleichungen, dass die durch Einführung dieser Correctionszahl erhaltene Verbrennungswärme der betreffenden Substanz aus einer Verbrennung mit freiem, molecular gebundenem Sauerstoff resultirt.

Stärke.

Zur Verwendung gelangte Reisstärke, die mir aus der Reisstärkefabrik Salzufelen als Prima-Qualität freundlichst überlassen war. Von zahlreichen Verbrennungsversuchen

gelangen nur zwei. Nicht geringe Schwierigkeit bereitete die unvergleichlich starke Hygroskopicität der getrockneten Stärke. Den grössten Theil ihrer Feuchtigkeit verliert sie bei 100°, den Rest erst bei 110° bis 115°. Diesen letzten Feuchtigkeitsrest nimmt sie aber sofort wieder auf, sobald die Temperatur im Trockenkasten nur einige Grade unter 110° zu sinken beginnt, und giebt ihn beim Steigern der Temperatur nur sehr langsam wieder ab. Wurde die Temperatur sorgfältig auf 115° gehalten, so bot das Trocknen der Stärke keine Schwierigkeiten. Um so grössere dagegen das Abwägen der vollständig getrockneten Substanz. Eine Gewichtszunahme um einzelne Milligramme war trotz möglichst rasch ausgeführter Wägung nicht zu vermeiden. Der Aschengehalt der Stärke betrug 0,69 %, auf trockne Substanz bezogen.[1])

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Stärke war nach 2 Versuchen (Tab. 1, S. 38) 4466 cal. und 4430 cal. oder im Mittel 4448 cal. Der Aschengehalt der trocknen Stärke betrug 0,69 %, demnach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. reiner Stärke = 4479 cal.

und von 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ (162 Grm.) = 726 Cal.

Nach Frankland beträgt die Verbrennungswärme von 1 Grm. Stärke 3965 cal. und von 1 Mol. demnach 642 Cal., d. i. um 11,5 % niedriger als meine Zahl.

Nach M. Traube wäre die Verbrennungswärme von 1 Grm. Stärke 4232 cal. oder von 1 Mol. 686 Cal. Wenn man erwägt, auf wie unsicheren Grundlagen sich seine Berechnung stützt, so ist die sich ergebende Differenz von circa 5 % eine verhältnissmässig geringe.

Erythrodextrin.

Zur Klarlegung der Constitution der Dextrine und besonders des Gährungsprocesses der Stärke musste es von höchstem Interesse sein, die Verbrennungswärme eines der

[1]) Die Versuchstabellen sind auf den Seiten 38 bis 43 vereinigt.

Dextrine zu bestimmen. Gilt die Annahme, der Uebergang der Stärke in die Dextrine beruhe allein auf Spaltung des hoch polymeren Stärkekörpers, so müsste dieser Uebergang unter Wärmeabsorption geschehen, und die Dextrine müssten also eine höhere Verbrennungswärme als die Stärke besitzen. Durch die Güte von Herrn Prof. Märcker, dem ich deshalb ganz besonderen Dank schulde, kam ich in Besitz einer geeigneten Menge von Erythrodextrin, wie es von Dr. A. Herzfeld[1]) in seltener Reinheit im Verlauf seiner Untersuchung über die Einwirkung der Diastase auf Stärke erhalten worden war. Herzfeld giebt an, dass er das Dextrin nur bei 65° getrocknet habe, um dem etwaigen Einwande zu begegnen, es könnte sich eine geringe Menge verzuckert haben. Da es mir aber wichtiger sein musste, ein vollkommen trocknes Product zur Verbrennung zu haben, steigerte ich unter immer wiederholtem Wägen die Temperatur so lange, bis das Gewicht constant blieb. Die bei 105° getrocknete Substanz hatte 11,6 % Feuchtigkeit abgegeben. Ich konnte 2 Verbrennungen machen, wovon die eine leider ganz missglückte (1 Grm. Dextrin berechnete sich auf 4259 cal. mit einer Zersetzung von 97,6 % des chlorsauren Kalis) und die andere zwar besser gelang, jedoch auch nicht vollständig genügen konnte. Statt 99 % waren 98,3 % des chlorsauren Kalis zersetzt, die Verbrennungswärme von 1 Grm. Erythrodextrin war hiernach 4325 cal. Die wahre Verbrennungswärme ist also höher als 4325 cal. Ueber die oben angeregte Frage konnte so leider kein Aufschluss gegeben werden. Das Eine nur lässt sich aus diesen Verbrennungen mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass der Uebergang dieses Dextrins in Maltose oder in Traubenzucker von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Inulin.

Ich verdanke das Inulin der Güte des Herrn Prof. Märcker. Eine Trockenbestimmung bei 110° ergab 11,4 % Feuchtigkeitsgehalt der lufttrocknen Substanz.

---

[1]) Ueber Maltodextrin. Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1879, 150.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Inulin wurde nach 2 Versuchen übereinstimmend zu 4398 cal. gefunden (Tab. 2, S. 38). Sie ist demnach von 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ (162 Grm.) = 712 Cal.

Cellulose.

Schwedisches Filtrirpapier wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und sorgfältig ausgewaschen. Eine Aschenbestimmung von bei 110° getrockneter Substanz gab 0,11 % Asche. Da es sich zeigte, dass die so erhaltene Cellulose sich durch Kochen mit verdünnter Kalilauge (5 : 100) stark dunkelbraun färbte, und in dem Filtrat Salzsäure eine ziemlich bedeutende Fällung verursachte, so wurde die Gesammtmasse mit verdünnter Kalilauge längere Zeit gekocht und ausgewaschen, was dreimal wiederholt wurde. Trotzdem verhielt sich das Product nicht anders. Ein längeres Behandeln mit Kalilauge erschien nun nutzlos. — H. Müller[1]) hatte beobachtet, „dass aus Leinenfaser dargestellte reine Cellulose im zerstreuten Licht und bei ca. 20° selbst von einer nahezu gesättigten Bromwasserlösung nach mehreren Monaten kaum noch merklich verändert wird, während andererseits die in der rohen Pflanzenfaser enthaltenen Nebenbestandtheile mit grosser Leichtigkeit angegriffen und dadurch in Wasser oder verdünntem Ammoniak leicht löslich gemacht werden.“ Hierdurch veranlasst, schüttelte ich die Cellulosemasse mit immer erneutem Bromwasser (2 : 500), bis keine Absorption des Broms mehr eintrat. Nach 24stündigem Stehen wurde die Cellulose ausgewaschen und getrocknet. Sie enthielt 0,13 % Asche. Die Masse sah nun zwar blendend weiss aus, wurde jedoch von Kalilauge kaum weniger stark angegriffen. Die Färbung beim Aufkochen mit derselben Kalilösung war nur um einige Nüancen heller. Hieraus folgt, dass verdünnte Kalilauge die eigentliche Cellulosesubstanz nicht unmerklich angreift. — Das so erhaltene Product war für die Verbrennung wenig geeignet. Die feinen

[1]) Dr. Hugo Müller: Die Pflanzenfaser und ihre Aufbereitung für die Technik, Braunschweig 1876, S. 27.

Fasern konnten mit der Oxydationsmischung nicht innig genug verrieben werden, weshalb trotz vielfacher Versuche eine vollständige Verbrennung nicht zu erzielen war. Ich löste daher einen Theil der Cellulose in gesättigter Kupferoxydhydratammoniaklösung und fällte aus der durch Glaswolle filtrirten klaren blauen Lösung mit Salzsäure. Der thonerdeartige weisse Niederschlag wurde mit heissem salzsäurehaltigen Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat kein Kupfer mehr nachweisbar war, und schliesslich mit heissem Wasser von der Salzsäure befreit. Eine vollständige Entfernung des Kupfers war nicht möglich, denn eine Aschenbestimmung gab nun 0,63 % Asche, bezogen auf trockne Substanz. Der vom Filter abgelöste Niederschlag trocknete zu einer hellgrauen glasartig harten Masse zusammen und liess sich leicht zu staubförmigem Pulver verreiben. Es wurde bei 110° bis 120° getrocknet. Um ein Versagen im Anbrennen zu vermeiden, wurde ein geringer Theil der Oxydationsmischung mit Rohrzucker verrieben und ohne Bimssteinzusatz als dünne Schicht im Verbrennungscylinder oben aufgefüllt.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. der verwendeten Cellulose war nach 3 Versuchen gleich 4424 cal. (Tab. 3, S. 38). Der Aschengehalt dieser Cellulose betrug 0,63 %. Es ist also die Verbrennungswärme von

1 Grm. reiner Cellulose = 4452 cal.

und von 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ (162 Grm.) = 721 Cal.

Da mehrere Versuche missglückten, so musste zu Versuch 2 und 3 eine geringere Cellulosemenge genommen werden. Der fehlende Sauerstoffbedarf wurde durch Zusatz von Rohrzucker gedeckt. Trotzdem hier also die Beobachtungsfehler bei der Berechnung der Verbrennungswärme eines Gramms Cellulose sich multiplicirten, sind die Resultate nur wenig von Versuch 1 verschieden. Bei No. 1 bestand die oberste und unterste Schicht je aus 1,5 Grm. Oxydationsmischung mit 0,125 Grm. Rohrzucker und die Mitte aus den restirenden 12 Grm. Oxydationsmischung mit 0,96 Grm. Cellulose. Es war so überall das Sauerstoffverhältniss von 1,404 Grm. Bedarf zu 5,213 Grm. Vorrath gewahrt, das sich nach

den Rohrzuckerverbrennungen als günstigstes herausgestellt hat und das auch bei den analytischen Controlbestimmungen innegehalten ist.

In Berthelot's kürzlich erschienenem Werke[1]) findet sich als Bildungswärme der Cellulose 238,4 Cal. angegeben, abgeleitet aus der Wärmeentwicklung bei der Explosion der Schiessbaumwolle. Nach dieser Angabe wäre die Verbrennungswärme von 1 Mol. Cellulose 671 Cal. Nach den Untersuchungen von Sarran und Vieille[2]) war die betreffende Schiessbaumwolle eine fünffach nitrirte Cellulose, und die Explosion verlief nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{10}O_{10}(NO_6H)_5 = 12CO_2 + 12CO + 11H + 5N + 4HO$$

(alte Formeln).

Den durch diese Explosion entstandenen Wärmeeffect hatten Sarran und Vieille gemessen. Da ferner die thermochemischen Daten über diese Aetherbildung der Cellulose vorhanden sind, so ist es ersichtlich, auf welche Weise Berthelot aus diesem Process die Bildungswärme der Cellulose berechnet hat. Es participiren jedoch an dieser Berechnung aus dem ziemlich complicirten Process so viel einzelne Fehlerquellen, dass das Resultat nur als ganz ungefähre Angabe gelten kann.

Gummisäure.

Die Darstellung der Gummisäure geschah genau nach Barfoed's[3]) Angaben. Ausgesucht weisses Gummiarabicum wurde in Wasser gelöst und filtrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, mit Salzsäure bis zu stark saurer Reaction versetzt und die Gummisäure mit 95proc. Alkohol gefällt. Die zähe, etwas klebrige Masse wurde sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen, dann wieder gelöst, von Neuem gefällt und gewaschen. Trotz dreimal wiederholter Operation enthielt die bei 110° getrocknete Substanz noch immer 0,59% Mineralbestandtheile. Es ist mir nicht gelungen, die lösliche

[1]) Essai de mécanique chimique **2**, 9.
[2]) Compt. rend. **89**, 165.
[3]) Dies. Journ. [2] **11**, 186.

Modification der Gummisäure zu erhalten. Als ich mein Product bei 40° trocknete, war es fast vollständig in die unlösliche Modification übergegangen. Ich erhitzte es deshalb zur völligen Umwandlung 2 Wochen lang bei 100°. Es enthielt nur noch Spuren der löslichen Modification.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. der verwendeten Gummisäure betrug nach 2 Versuchen 4421 cal. und 4445 cal. (Tab. 4, S. 38) oder im Mittel 4433 cal. Berücksichtigt man noch den Aschengehalt 0,59 % von trockner Substanz, so erhält man als Verbrennungswärme von

1 Grm. unlöslicher Gummisäure 4464 cal.

Barfoed bezeichnet die unlösliche Modification als Metagummisäure und giebt ihr die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$, wonach dann die Verbrennungswärme von

1 Mol. Metagummisäure = 2.723 Cal.

wäre.

Maltose.

Ich verdanke dies schwer darzustellende Präparat Hrn. Prof. Soxhlet und Hrn. Prof. Märcker. Krystallwasserhaltige Maltose wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie verlor hierbei 0,33 % hygroskopische Feuchtigkeit und behielt nun beim weiteren Trocknen bei 70° constantes Gewicht. Nachdem zu zwei Verbrennungsversuchen abgewogen war, wurde der Rest im trocknen Luftstrom bei 80° mit allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu 98° vom Krystallwasser befreit. Die Krystallwasserbestimmung gab 5,06 % H_2O. Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ verlangt 5,00 %. Von der krystallwasserfreien Maltose gelang nur eine Verbrennung.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose ist im Mittel aus den Zahlen 3913 und 3951 (Tab. 5, S. 38) gleich 3932 cal. und von

1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ (360 Grm.) = 1416 Cal.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. krystallwasserfreier Maltose ist = 4163 cal. (Tab. 6, S. 38) und von

1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342 Grm.) = 1424 Cal.

Milchzucker.

Krystallwasserhaltiger Milchzucker wurde bei 90° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb. Nach weiterem Trocknen bei 125° bis 130° verlor er 5,05 % Krystallwasser. Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$ verlangt 5,00 % Krystallwasser. Bei den letzten 2 Versuchen der folgenden beiden Tabellen sind gerade so viel Substanzmengen zu einer Verbrennung genommen worden, dass das Sauerstoffverhältniss von Bedarf zu Vorrath dasselbe ist, wie bei den Ende dieser Abhandlung beschriebenen Verbrennungsversuchen mit quantitativer Bestimmung der gebildeten Kohlensäure. Es geschah dies nur, um zu constatiren, dass trotz verändertem Gewichtsverhältniss die Chlorkaliumbestimmung allein hinreicht, um eine sichere Anzeige einer vollständigen Verbrennung zu geben.

Als Verbrennungswärme von 1 Grm. krystallwasserhalt. Milchzucker wurden die Zahlen 3926, 3950, 3972, 3931 gefunden und von 1 Grm. krystallwasserfr. Milchzucker 4176, 4150, 4162, 4144, 4177 (Tab. 7 u. 8, S. 39).

Darnach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. krystallwasserh. Milchzucker = 3945 cal.

und von 1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$ (360 Grm.) = 1420 Cal.

Ferner die Verbrennungswärme von

1 Grm. krystallwfr. Milchzucker = 4162 cal.

und von 1 Mol. $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342 Grm.) = 1423 Cal.

Dextrose.

Den zur Verbrennung verwendeten Traubenzucker von seltener Reinheit verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Stohmann. Es sind harte weisse Krystalle, dargestellt von Prof. Soxhlet nach der Schwarz'schen Methode, durch vielfaches Umkrystallisiren in Methylalkohol gereinigt.

Die bei 100° getrocknete Dextrose gab bei ihrer Verbrennung nach 3 Versuchen 3936 cal., 3938 cal. und 3943 cal. (Tab. 9, S. 39).

Als Mittel aus diesen 3 Verbrennungen ergiebt sich für

1 Grm. Dextroseanhydrid 3939 cal.

und für 1 Mol. $C_6H_{12}O_6$ (180 Grm.) 709 Cal.

Nach Frankland beträgt die Verbrennungswärme von 1 Grm. käuflichem Traubenzucker 3277 cal., also von 1 Mol. 590 Cal. — Selbst wenn seine Bestimmungsmethode eine exacte gewesen wäre, so kann es trotzdem nicht erlaubt sein, dies als Verbrennungswärme der Dextrose aufzufassen. Der käufliche Traubenzucker enthält nur 60% bis höchstens 70% eigentliche Dextrose.

Ferner ist die Verbrennungswärme (resp. Bildungswärme) der Dextrose noch von Berthelot[1]) aus dem Dubrunfaut'schen Gährungsversuch berechnet worden. Berthelot erhält für 1 Mol. 713 Cal. resp. 265 Cal., eine Zahl, die mit der meinigen ausgezeichnet übereinstimmt. Jedoch ist diese Uebereinstimmung eine nur zufällige, entstanden durch die irrthümliche Auffassung der unzureichenden Dubrunfaut'schen Bestimmung der Gährungswärme, also durch Compensirung zweier Fehler. Ich werde dies gelegentlich der Bestimmung der Gährungswärme später ausführlicher zeigen. Wollte man den Dubrunfaut'schen Versuch zur Berechnung der Dextroseverbrennungswärme benutzen und, um Berthelot zu folgen, den geringen Wärmeeffect bei der Invertirung ausser Acht lassen, so würde sich die Verbrennungswärme von 1 Mol. Dextrose nicht auf 713 Cal., sondern nur auf 660 Cal. berechnen.

Krystallwasserhaltige Dextrose.

Zur Darstellung des krystallwasserhaltigen Traubenzuckers benutzte ich, da mir sonst kein reines Präparat zu Gebote stand, den krystallwasserfreien Traubenzucker. Nach Schmidt[2]) geht die krystallwasserfreie Dextrose bei ihrer Lösung in Wasser nicht vollständig in krystallwasserhaltige über. Ich muss diese Angabe bestätigen. Das durch Umkrystallisiren der krystallwasserfreien Dextrose in Wasser erhaltene Product verlor, nachdem es im Vacuum über

---

[1]) Ann. ch. phys. [4] **6**, 397 (1865); ferner: das. **18**, 57 (1869); ferner: Jahresber. d. Chem. 1877, 132, u. ebenso: Essai de mécanique chimique **1**, 306.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 92.

Schwefelsäure getrocknet war, beim weiteren Trocknen im Luftstrom bei 60° mit allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu 110° nur 8,41 % an Krystallwasser, statt der berechneten 9,09 %.

Nach der Krystallwasserbestimmung enthalten 100 Grm. der verwendeten Dextrose noch 7,48 Grm. Dextroseanhydrid. Es sind also die 1,12 Grm. der verwendeten Substanz (Tab. 10, S. 39) aus 1,036 Grm. Dextrosehydrat und 0,084 Grm. Dextroseanhydrid zusammengesetzt. Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Dextroseanhydrid ist = 3939 cal. und die von 1 Grm. Rohrzucker = 4173 cal. 5530 cal. war im Mittel aus beiden Versuchen die Gesammtwärmeentwicklung; hiervon sind abzuziehen 490 cal. für die Oxydationsmischung, 1043 cal. für 0,25 Grm. Rohrzucker und 331 cal. für 0,084 Grm. Dextroseanhydrid. Es bleibt 3666 cal. als Verbrennungswärme von 1,036 Grm. Dextrosehydrat oder für

1 Grm. krystallwasserh. Dextrose 3539 cal.
und für 1 Mol. $C_6H_{12}O_6 . H_2O$ (198 Grm.) 701 Cal.

Lactose.

Ich verdanke die krystallwasserfr. Lactose Herrn Prof. Soxhlet. Ihre chemische Reinheit wurde durch Bestimmung des optischen Drehungsvermögens festgestellt, worüber demnächst eine Arbeit erscheinen wird. Sie wurde bei 100° bis 105° getrocknet.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Lactoseanhydrid wurde zu 3915, 3909, 3872 und 3880 cal. gefunden (Tab. 11, S. 40). Demnach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Lactoseanhydrid = 3894 cal.
und von 1 Mol. $C_6H_{12}O_6$ (180 Grm.) = 701 Cal.

Mannit.

Der Schmelzpunkt des verwendeten Mannits lag bei 166°. 1 Grm. Mannit gab bei seiner Verbrennung 4182, 4174, 4180 und 4162 cal. (Tab. 12, S. 40). Hiernach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Mannit = 4175 cal.
und von 1 Mol. $C_6H_{14}O_6$ (182 Grm.) = 760 Cal.

Dulcit.

Ich erhielt das Präparat durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Soxhlet.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Dulcit war nach 2 Versuchen gleich 4141 und 4129 cal. (Tab. 13, S. 40). Sie ist also im Mittel gleich 4135 cal. und von

$$1 \text{ Mol. } C_6H_{14}O_6 \text{ (182 Grm.)} = 753 \text{ Cal.}$$

Mannit und Dulcit entstehen aus den betreffenden Kohlehydraten durch nascirenden Wasserstoff. Da die Verbrennungswärmen der Componenten und der Producte bekannt sind, lässt sich die Wärmetönung des Processes berechnen. Sind a und b die Verbrennungswärmen der Componenten, ferner c die Verbrennungswärme des Productes und x die Wärmetönung des Processes, so muss $a + b = c + x$ sein, also $x = a + b - c$. Die Processe sind:

I. $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$.
Dextrose. Mannit.

Die Verbrennungswärme eines Mol. Wasserstoff ist = + 69 Cal. Es ist also $x = 709 + 69 - 760 = + 18$ Cal.

II. $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$.
Lactose. Dulcit.

$x = 701 + 69 - 753 = + 17$ Cal.

Die Entstehung dieser Alkohole aus ihren Aldehyden ist also von einer nicht unbedeutenden Wärmeentwicklung begleitet. Ein hierfür analoges Beispiel besitzen wir in der Bildung des Aethylalkohols aus seinem Aldehyd:

$$CH_3CHO + H_2 = CH_3CH_2OH.$$

Die Verbrennungswärme des Aethylalkohols ist als Mittel aus den Untersuchungen von Dulong, Andrews und von Favre u. Silbermann = 321 Cal. und die Bildungswärme des flüssigen Aldehyds = + 46 Cal.[1]), also die Verbrennungswärme = + 280 Cal. Es ist also die Wärmetönung obigen Processes = 280 + 69 — 321 = + 28 Cal.

---

[1]) Berthelot's Zusammenstellung thermochemischer Daten. Jahresber. d. Chem. 1877, 132.

Myristinsäure.

Ich erhielt die Myristinsäure von Hrn. Dr. Bertram. Ihre Reinheit wurde durch die Schmelzpunktbestimmung festgestellt. Ihr Schmelzpunkt lag nach 2 Bestimmungen bei 53,2° und 53,5°.

2 Versuche gaben 9548 und 9532 cal. (Tab. 14, S. 40). Bei No. 1 waren ausser den gewöhnlichen 15 Grm. Oxydationsmischung noch 1,5 Grm. zugesetzt, um damit die letzten Spuren adhärirender Myristinsäure aus der Reibschale entfernen zu können. Es waren also in diesem Falle 16,5 Grm. Oxydationsmischung den Substanzen zugemischt. Diese 1,5 Grm. wurden mit 49 cal. in Rechnung gesetzt. Da die constante Correctionszahl 490 nicht allein den Wärmewerth der Oxydationsmischung repräsentirt, so ist dies Verfahren nicht ganz correct. Jedoch kann die hierdurch entstehende Differenz nur einzelne cal. betragen.

Als Mittel beider Zahlen ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Myristinsäure = 9540 cal.

und von 1 Mol. $C_{14}H_{28}O_2$ (228 Grm.) = 2175 Cal.

Stearinsäure.

Die Stearinsäure ist im hiesigen Laboratorium aus käuflicher Stearinsäure durch vielfach wiederholte fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia in alkoholischer Lösung dargestellt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 69,2°. Um ein Adhäriren der Substanz an den Wänden der Reibschale zu vermeiden, wurde die Reibschale mit einem Theil der Oxydationsmischung, dem die zur Verbrennung geeignete Menge Rohrzucker zugesetzt war, nachgespült.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. Stearinsäure berechnete sich nach 2 Versuchen zu 9862 und 9910 cal. (Tab. 15, S. 40). Eine Bestimmung der in der Reibschale restirenden Stearinsäure durch Ausspülen mit Aether zeigte nach Abdunsten des Filtrats bei 48° bei No. 1 nur 1,5 Mgrm. und bei No. 2 1 Mgrm. Stearinsäure als nicht zur Verbrennung gelangt. Es konnte deshalb dieser Fehler vernachlässigt werden. Somit stellt sich die Verbrennungswärme von

1 Grm. Stearinsäure auf 9886 cal.
und von 1 Mol. $C_{18}H_{36}O_2$ (284 Grm.) auf 2808 Cal.

Es existirt von Favre und Silbermann eine von ihnen selbst als fraglich bezeichnete Bestimmung, nach welcher die Verbrennungswärme von 1 Mol. Stearinsäure im Mittel aus 2 Bestimmungen = 2759 Cal. ist, also um 1,7 % niedriger als meine Zahl. Berthelot[1]) verwirft die von Favre und Silbermann gefundene Zahl als bedeutend zu hoch und zwar aus dem Grunde, weil sie bei Vergleichung mit der Verbrennungswärme der Palmitinsäure zu sehr von dem allgemeinen Gesetz abweicht, nach welchem die mittlere Differenz der Verbrennungswärmen homologer Körper circa 157 Cal. beträgt. Eine Erklärung für diese Abweichung sucht Berthelot durch den Hinweis zu geben, dass Favre und Silbermann jedenfalls mit unreiner Säure operirt hätten, deren Reinigung die damalige Zeit noch nicht kannte. Auf Grundlage meiner Bestimmung muss ich jedoch annehmen, dass der von Berthelot erhobene Einwand nicht zutreffend sei.

Oxalsäure.

Oxalsäure wurde vom Krystallwasser befreit und im Luftstrome sublimirt. Es hielt schwer, brauchbare Verbrennungen zu erlangen. Von 16 Verbrennungen konnten nur 3 als hinreichend genügend angesehen werden, bei denen die Zersetzung des chlorsauren Kalis 98,8 % beträgt incl. des dampfförmig entwichenen Chlorkaliums. Sie gaben für 1 Grm. Oxalsäure die Werthe 646, 663 und 671 cal. (Tab. 16, S. 41). Hiernach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. sublimirter Oxalsalsäure = 659 cal.
und von 1 Mol. $C_2H_2O_4$ (90 Grm.) = 59,3 Cal.

Diese Zahl stimmt sehr gut mit der von Berthelot[2]) erhaltenen, 60,2 Cal., überein.

---

[1]) Ann. chim. phys. [4] 6, 344 (1865).
[2]) Berthelot: Essai de mécanique chimique 1, 407.

Malonsäure.

Ich erhielt die Malonsäure (dargestellt aus Cyanessigsäure) von Herrn Dr. von Miller. Sie wurde bei 120° getrocknet. Ihre Verbrennung gab 1978 und 2006 cal. (Tab. 17, S. 43).

Hiernach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Malonsäure = 1992 cal.

und von 1 Mol. $C_3H_4O_4$ (104 Grm.) = 207 Cal.

Bernsteinsäure.

Käufliche Bernsteinsäure (Aethylenbernsteinsäure) wurde umkrystallisirt und bei 120° getrocknet. Sie gab bei der Verbrennung 2990, 3014 und 2985 cal. (Tab. 18, S. 43), also im Mittel für

1 Grm. Bernsteinsäure 2996 cal.

und für 1 Mol. $C_4H_6O_4$ (118 Grm.) 354 Cal.

Citronensäure.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. krystallwasserfreier Citronensäure war gleich 2542 und 2521 cal. (Tab. 19, S. 43), im Mittel gleich 2531 cal. und von

1 Mol. $C_6H_8O_7$ (196 Grm.) = 486 Cal.

Phenol.

Weisse Phenolkrystalle wurden zerkleinert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt die Verbrennungswärmen 7888, 7880, 7928, 7924 und 7920 cal. (Tab. 20, S. 44).

Hiernach ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Phenol = 7908 cal.

und von 1 Mol. C_6H_6O (94 Grm.) = 743 Cal.

Nach Favre und Silbermann[1]) ist die Verbrennungswärme von 1 Grm. Phenol = 7842,3 cal., also von 1 Mol. = 737 Cal., d. i. nur 0,8 % niedriger als meine Zahl.

[1]) Ann. chim. phys. [3] **34**, 443 (1852).

Ich erhielt je 2 brauchbare Werthe:

von Benzoësäure 6649 und 6650 cal. (Tab. 21, S. 44), im Mittel
6650 cal. für 1 Grm.,
810 Cal. für 1 Mol. $C_7H_6O_2$ (122 Grm.);

von Phenylessigsäure 7152 und 7101 cal. (Tab. 22, S. 44), im Mittel
7127 cal. für 1 Grm.,
969 Cal. für 1 Mol. C_6H_5-CH_2-COOH (136 Grm.);

von Phthalsäure 4833 und 4876 cal. (Tab. 23, S. 44), im Mittel
4855 cal. für 1 Grm.,
806 Cal. für 1 Mol. $C_8H_6O_4$ (166 Grm.);

von Salicylsäure 5501 und 5505 cal. (Tab. 24, S. 45), im Mittel
5503 cal. für 1 Grm.,
759 Cal. für 1 Mol. $C_7H_6O_3$ (138 Grm.);

von Metaoxybenzoësäure 5481 und 5447 cal. (Tab. 25, S. 45), im Mittel
5464 cal. für 1 Grm.,
754 Cal. für 1 Mol. $C_7H_6O_3$ (138 Grm.);

von Paraoxybenzoësäure[2]) 5432 und 5463 cal. (Tab. 26, S. 45), im Mittel
5448 cal. für 1 Grm.,
752 Cal. für 1 Mol. $C_7H_6O_3$ (138 Grm.).

Anthracen.

Käufliches Anthracen wurde in Benzol umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt lag bei 212,5°.

Ich erhielt für 1 Grm. Anthracen die Verbrennungswärmen 10026, 9962 und 9942 cal. (Tab. 27, S. 45), im Mittel also 9977 cal. Demnach ist die Verbrennungswärme von 1 Mol. $C_{14}H_{10}$ (178 Grm.) = 1776 Cal.

---

[1]) Die beiden isomeren Oxybenzoësäuren verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn C. Kolbe.

Anthrachinon.

Für manche Substanzen, die sonst bei ihrer Verbrennung leicht Producte einer unvollständigen Verbrennung geben, hatte sich der Zusatz einer Substanz von hohem Wärmewerth als sicheres Mittel zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung herausgestellt. Diesen Zweck erfüllte am besten Anthrachinon. Aus der Fabrik von Kahlbaum (Berlin) bezogen, wurde es ohne weitere Reinigung zur Verbrennung verwendet. Es kann deshalb auch weniger Gewicht darauf gelegt werden, ob die erhaltene Verbrennungswärme genau die der reinen Substanz ist.

Die Verbrennungswärme von 1 Grm. des verwendeten Anthrachinons wurde zu 7228, 7220, 7178 und 7167 cal. gefunden, im Mittel 7198 cal.

Bestimmung der Lösungswärme des Rohrzuckers.

Zur Vergleichung der aus der Verbrennungswärme des Rohrzuckers berechneten Gährungswärme mit der von Dubrunfaut direct bestimmten Gährungswärme fehlte noch die Lösungswärme des Rohrzuckers. Da Berthelot's Werk, „Essai de mécanique chimique", welches diese Zahl mit enthält, zur Zeit meiner Versuche noch nicht erschienen war, so bestimmte ich die Wärmetönung beim Lösen des Rohrzuckers und zwar in 2 Reihen von Versuchen, die eine mit einem Procentgehalt der Lösung von 4,75 %, entsprechend dem Verhältniss 400 Mol. aq : 1 Mol. Rohrzucker, die andere mit dem Procentgehalt 19 %, entsprechend dem Verhältniss 100 Mol. aq : 1 Mol. Rohrzucker.

Zur Berechnung der Resultate wurden dieselben Gleichungen benutzt, welche zur Bestimmung der Lösungswärme des Chlorkaliums dienten. Die spec. Wärme der Rohrzuckerlösung 400 : 1 ist nach Marignac[1]) = 0,9742 und für 100 : 1 = 0,9091.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1870, 105, und N. Arch. ph. nat. **39**, 217 bis 249.

Tabelle I.

(2000 Grm. aq : 95 Grm. Rohrzucker,
d. i. 400 Mol. aq : 1 Mol. Rohrz.)

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	s	S	S im Mittel.
°	°	°	°		°	cal.	cal.	cal.
19,0	19,055	18,915	— 0,140	0+4	— 0,012	— 330	—1188	—1200
19,0	19,050	18,900	— 0,150	0+4	— 0,012	— 351	—1264	
18,45	18,520	18,400	— 0,120	0+9	— 0,027	— 319	—1148	

Tabelle II.

(2000 Grm. aq : 380 Grm. Rohrzucker,
d. i. 100 Mol. aq : 1 Mol. Rohrz.)

T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	s	S	S im Mittel.
°	°	°	°		°	cal.	cal.	cal.
17,85	18,230	17,700	— 0,530	0+7	— 0,021	—1263	—1137	—1122
17,7	18,000	17,480	— 0,520	0+8	— 0,024	—1247	—1122	
17,85	18,140	17,620	— 0,520	0+7	— 0,021	—1240	—1117	
17,9	18,135	17,620	— 0,515	0+8	— 0,024	—1235	—1112	

Demnach beträgt die Wärmetönung beim Lösen von Rohrzucker in Wasser:

I. für das Lösungsverhältniss 100 Grm. : 4,75 Grm. — 1,2 Cal.;

II. für das Lösungsverhältniss 100 Grm. : 19 Grm. — 1,1 Cal.

Nach Berthelot[1]) beträgt die Lösungswärme des Rohrzuckers — 0,8 Cal.

[1]) Berthelot: Essai de mécanique chimique **1**, 545.

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen.

Die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen war anfangs mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft. Hippursäure und besonders Harnstoff entwickelten beim Verbrennen mit der Oxydationsmischung so bedeutende Mengen von Stickstoff-Oxydationsproducten, dass an eine Brauchbarkeit der Resultate nicht zu denken war. Die Bildung dieser Oxydationsproducte des Stickstoffs konnte jedoch bedeutend vermindert werden, wenn dem stickstoffhaltigen Körper eine geringe Menge einer Substanz von hohem Wärmewerth beigemengt und ferner die Verbrennung durch geeigneten Bimssteinzusatz verlangsamt wurde. Auf diese Weise wurde durch zahlreiche Versuche die Verbrennungswärme von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Caseïn, Blutalbumin, Eialbumin, Blutfibrin und Kleber bestimmt. Die geringe Menge der Stickstoff-Oxydationsproducte kann schon ihres unbedeutenden calorischen Werthes wegen auf das Gesammtresultat einen nur unwesentlichen Einfluss üben. Ich möchte jedoch die erhaltenen Verbrennungswärmen noch nicht veröffentlichen, bevor sie nicht durch die quantitative Untersuchung der Verbrennungsproducte bestätigt worden sind.

Tabelle 1.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	0,960 Stärke + 0,250 Rohrzucker	18,4°	16,865°	19,670°	2,805°	5+5	− 0,067°	7,924	8,033	5826	5820	4466
2	0,480 „ + 0,750 „	18,8	17,435	20,205	2,770	5+5	— 0,064	7,82	8,02	5758	5746	4430

Tabelle 2.

1	0,968 Inulin + 0,250 Rohrzucker	17,6	17,085	19,785	2,700	0+5	+ 0,011	7,80	8,034	5769	5755	4398
2	0,960 „ + 0,250 „	17,6	17,105	19,800	2,695	0+5	+ 0,011	7,94	8,02	5758	5755	4398

Tabelle 3.

1	0,960 Cellulose + 0,25 Rohrzuck.	16,05	14,745	17,515	2,770	5+5	— 0,062	8,01	8,01	5763	5763	4406
2	0,544 „ + 0,75 „	17,65	16,210	19,115	2,905	5,2+5,2	— 0,065	7,84	8,01	6043	6031	4432
3	0,480 „ + 0,75 „	16,45	15,065	17,830	2,765	5+5	— 0,064	8,07	8,07	5748	5748	4433

Tabelle 4.

1	0,984 Gummisäure + 0,25 Rohrz.	18,9	17,820	20,600	2,780	0+5	— 0,007	7,70	8,01	5901	5883	4421
2	0,984 „ + 0,25 „	18,0	16,145	18,940	2,795	0+5	— 0,015	7,86	8,02	5916	5907	4445

Tabelle 5.

1	1,054 Maltose + 0,25 Rohrzucker	18,0	17,060	19,725	2,665	0+3,5	— 0,005	8,00	8,05	5661	5658	3913
2	0,514 „ + 0,75 „	19,1	18,130	20,790	2,660	0+3,5	— 0,005	8,08	8,08	5650	5650	3951

Tabelle 6.

1	1,5 Maltose	17,8	16,16	19,37	3,210	3,4+3,4	— 0,045	8,04	8,05	6735	6735	4163

Tabelle 7.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	1,600 Milchzucker	18,1°	16,530°	19,760°	3,230°	3+3	— 0,037°	7,67	8,08	6795	6771	3926
2	1,600 „	20,3	18,720	21,990	3,270	3,2+3,2	— 0,040	7,10	8,10	6873	6813	3950
3	1,060 „ + 0,25 Rohrz.	17,1	15,884	18,595	2,715	0+5	— 0,014	7,96	8,04	5748	5743	3972
4	1,060 „ + 0,25 „	17,1	15,440	18,135	2,695	0+5	— 0,014	7,96	8,04	5705	5700	3931

Tabelle 8.

1	1,500 Milchzucker	20,2	18,625	21,845	3,220	3,5+3,5	— 0,046	8,08	8,10	6754	6754	4176
2	1,500 „	20,3	18,740	21,935	3,195	3+3	— 0,040	8,05	8,08	6714	6714	4150
3	1,000 „ + 0,5 Rohrz.	16,6	15,040	18,250	3,210	3+3	— 0,035	7,8	8,01	6756	6744	4162
4	1,000 „ + 0,25 „	16,9	15,860	18,540	2,680	0+5	— 0,011	7,96	8,04	5682	5677	4144
5	1,000 „ + 0,25 „	17,9	16,770	19,465	2,695	0+5	— 0,011	8,0	8,04	5712	5710	4177

Tabelle 9.

1	1,600 Dextrose	20,1	18,455	21,685	3,230	3+3	— 0,040	8,03	8,04	6788	6788	3936
2	1,600 „	20,35	18,6	21,835	3,235	3+3	— 0,041	8,07	8,10	6797	6797	3938
3	1,060 „ + 0,25 Rohrzuck.	17,25	15,965	18,705	2,740	4,5+4,5	— 0,056	8,04	8,04	5712	5712	3943

Tabelle 10.

1	1,120 Dextrose + 0,25 Rohrzuck.	15,8	14,685	17,300	2,615	0+5	— 0,014	7,76	8,05	5535	5518	w_2 l. Mittel 5530
2	1,120 „ + 0,25 „	15,9	14,830	17,450	2,620	0+5	— 0,011	7,88	8,06	5552	5542	

Tabelle 11.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	1,600 Lactose	17,4°	15,770°	19,010°	3,240°	5+5	− 0,066°	8,08	8,10	6754	6754	3915
2	1,600 „	19,0	17,350	20,585	3,235	5+5	− 0,066	8,04	8,04	6744	6744	3909
3	1,06 „ + 0,25 Rohrzucker	19,0	17,770	20,435	2,665	0+5	− 0,014	7,96	8,04	5641	5637	3872
4	1,06 „ + 0,25 „	17,9	16,755	19,425	2,670	0+5	− 0,014	7,96	8,08	5652	5646	3880

Tabelle 12.

1	1,250 Mannit	16,7	15,360	18,090	2,730	3,5+3,5	− 0,043	8,10	8,10	5718	5718	4182
2	1,250 „	16,9	15,565	18,290	2,725	3,5+3,5	− 0,043	8,00	8,04	5707	5707	4174
3	1,250 „	16,1	14,850	17,595	2,745	4+4	− 0,049	7,71	8,12	5737	5714	4180
4	1,250 „	17,8	16,480	19,205	2,725	4+4	− 0,050	7,98	8,01	5692	5692	4162

Tabelle 13.

1	1,500 Dulcit	18,6	16,985	20,180	3,195	3,5+3,5	− 0,046	8,07	8,09	6701	6701	4141
2	1,500 „	19,0	17,705	20,885	3,180	3,8+3,8	− 0,040	8,04	8,04	6682	6682	4129

Tabelle 14.

1	0,500 Myristinsäure + 0,65 Rohrz.	18,5	16,680	20,520	3,840	5+5	− 0,055	8,33	8,702	8054	8032	9548
2	0,500 „ + 0,55 „	19,1	17,210	20,835	3,625	5,5+5,5	− 0,075	7,97	8,023	7554	7551	9532

Tabelle 15.

1	0,500 Stearinsäure + 0,500 Rohrz.	18,9	17,225	20,800	3,575	3+3	− 0,034	7,55	8,02	7535	7508	9862
2	0,400 „ + 0,720 „	17,25	15,540	19,120	3,580	5+5	− 0,062	7,63	8,09	7486	7459	9910

Tabelle 16.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_a - t_z$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	9,000 Oxalsäure	17,7°	15,340°	18,320°	2,980°	1,5+5	— 0,035°	7,91	7,91	6267	6267	646
2	1,000 „ + 0,8 Anthrach. + 0,1 Rohrzucker	17,6	16,420	19,895	3,475	3,8+3,8	— 0,012	7,28	7,94	7369	7329	663
3	1,000 Oxalsäure + 0,8 Anthrach. + 0,15 Rohrzucker	16,9	15,020	18,625	3,605	3+3	— 0,041	7,26	7,90	7584	7546	671

Tabelle 17.

1	1,000 Malons. + 0,550 Anthrach.	18,0	16,510	20,315	3,795	3+3	— 0,023	6,83	8,02	8027	7955	1978
2	1,000 „ + 0,550 „	18,7	17,215	21,020	3,805	3,6+3,6	— 0,027	7,03	7,99	8040	7983	2006

Tabelle 18.

1	0,800 Bernsteins. + 0,55 Anthracen	16,0	14,675	18,650	3,975	4+4	— 0,020	7,22	8,02	8416	8369	2990
2	1,000 „ + 0,55 „	20,3	18,120	22,415	4,295	4+4	— 0,048	7,20	7,99	9038	8991	3014
3	0,800 „ + 0,55 „	21,0	19,120	23,120	4,000	3,6+3,6	— 0,039	6,91	7,99	8429	8365	2985

Tabelle 19.

1	2,000 Citronensäure	19,1	17,350	20,095	2,745	2+2,5	— 0,029	4,62	8,09	5780	5574	2542
2	2,000 „	18,0	16,765	19,430	2,665	4+4	— 0,048	7,03	8,11	5569	5530	2521

Tabelle 20.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrenngsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	0,800 Phenol	16,1°	14,440°	17,715°	3,275°	4,5+4,5	— 0,060°	7,32	8,02	6842	6800	7888
2	0,800 „	16,8	15,290	18,560	3,270	6+6	— 0,067	7,63	8,01	6816	6794	7880
3	0,800 „	15,4	13,720	17,020	3,300	5+5	— 0,068	7,23	8,00	6878	6832	7928
4	0,800 „	15,4	13,640	16,950	3,310	6+6	— 0,084	7,47	8,08	6865	6829	7924
5	0,800 „	16,0	14,300	17,590	3,290	5+5	— 0,067	7,43	8,01	6859	6825	7920

Tabelle 21.

1	1,000 Benzoësäure	18,6	17,555	20,930	3,375	3,8+3,8	— 0,020	7,98	7,98	7139	7139	6649
2	0,5 „ +0,5 Anthrach. + 0,1 Rohrzucker	16,6	14,720	18,440	3,720	2,8+2,8	— 0,028	7,44	7,87	7857	7832	6650

Tabelle 22.

1	1,000 Phenylessigsäure	19,2	17,495	21,140	3,645	2,5+2,5	— 0,029	7,10	7,99	7795	7642	7152
2	1,000 „	20,3	18,745	22,365	3,620	3,5+3,5	— 0,034	7,48	7,98	7620	7591	7101

Tabelle 23.

1	1,250 Phtalsäure	16,6	15,000	18,110	3,110	3+3	— 0,041	7,91	7,91	6531	6531	4833
2	0,5 Phtalsäure + 0,6 Anthrachinon	17,4	15,760	19,195	3,435	2,5+2,5	— 0,030	7,92	7,92	7246	7246	4876

Tabelle 24.

No.	Verbrannte Substanzen.	T	t_a	t_z	$t_z - t_a$	m	c	k_1	k_2	w_1	w_2	Verbrennungsw. von 1 Grm. Substanz.
	Grm.							Grm.	Grm.	cal.	cal.	cal.
1	1,000 Salicylsäure	19,0°	17,515°	20,390°	2,875°	2,7+2,7	— 0,036	7,18	8,03	6041	5991	5501
2	1,200 „	19,7	18,330	21,715	3,385	3,3+3,3	— 0,030	7,27	8,00	7139	7096	5505

Tabelle 25.

1	1,108 Metaoxybenzoësäure	19,4	17,705	20,860	3,155	2,7+2,7	— 0,039	6,87	8,02	6631	6563	5481
2	1,100 „	18,7	17,125	20,225	3,100	2,7+2,7	— 0,039	7,44	7,98	6514	6482	5447

Tabelle 26.

1	1,100 Paraoxybenzoësäure	19,8	18,265	21,345	3,080	3,2+3,2	— 0,042	7,98	7,98	6465	6465	5432
2	1,100 „	19,7	18,090	21,200	3,110	3+3	— 0,041	7,43	7,98	6530	6499	5463

Tabelle 27.

1	0,500 Anthracen	19,8	18,585	21,235	2,650	2,5+2,5	— 0,030	6,87	8,09	5575	5503	10026
2	0,550 „	19,0	17,400	20,275	2,875	2,5+2,5	— 0,035	6,78	8,04	6044	5969	9962
3	0,550 „	19,0	17,610	20,480	2,870	3+3	— 0,038	6,88	8,03	6026	5958	9942

Tabelle 28.

1	0,800 Anthrachinon + 0,1 Rohrz.	17,1	15,645	18,835	3,190	3+3	— 0,034	7,64	8,10	6716	6690	7228
2	0,700 „ + 0,1 „	17,0	15,405	18,245	2,845	2,6+2,6	— 0,036	7,81	8,10	5978	5961	7220
3	0,900 „	17,8	16,315	19,635	3,320	3+3	— 0,034	7,31	8,03	6993	6950	7178
4	0,900 „	18,4	16,860	20,185	3,325	4+4	— 0,046	7,36	7,92	6978	6940	7167

Zusammenstellung der gewonnenen Daten.

In nachstehender Tabelle ist eine übersichtliche Zusammenstellung aller Verbrennungswärmen und der aus letzteren berechneten Bildungswärmen der Substanzen aus ihren Elementen gegeben. Es beziehen sich diese Daten auf den Zustand der Substanzen, in welchem letztere zur Verbrennung vorlagen. Die Verbrennungsproducte sind CO_2 (gasförmig) und H_2O (flüssig). Bei der Berechnung der Wärmemengen, welche die Bildung der Substanzen aus ihren Elementen ausdrücken, sind für die hierzu nothwendigen Unterlagen dieselben Wärmewerthe genommen worden, welche Berthelot allen seinen thermochemischen Berechnungen zu Grunde gelegt hat, nämlich für

$$C + O_2 = CO_2 \text{ (gasförmig)} \quad + 94 \text{ Cal.}^{1})$$

und für $H_2 + O = H_2O$ (flüssig) $\quad + 69$ „ [2]),

entsprechend der Bildung eines Moleküls (44 Grm.) gasförmiger Kohlensäure und der Bildung eines Moleküls (18 Grm.) flüssigen Wassers. Die Art der Berechnung der Bildungswärme der Substanzen möge ein Beispiel erläutern.

Die Verbrennung der Dextrose wird durch folgende Formelgleichung ausgedrückt:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O \ldots + 709 \text{ Cal.}$$

Es kann an dem Wärmeeffect nichts ändern, wenn wir den Process in die zwei Processe zerlegen:

a) $C_6H_{12}O_6 = C_6 + H_{12} + O_6$.

b) $C_6 + H_{12} + O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$.

---

[1]) Nach Favre und Silbermann's Bestimmungen der Verbrennungswärme des Diamants. Ann. chim. phys. [3] **34**, 426 (1852).

[2]) Das Mittel aus den Bestimmungen von

Dulong	69486 cal.
Hess	69548 „
Favre u. Silbermann	68924 „
Grassi	69320 „
Andrews	67616 „
J. Thomsen	68376 „

Die Summe der Wärmetönungen dieser beiden Processe muss ebenfalls = + 709 Cal. sein. Die Wärmetönung des Processes b) ist aber gleich der Summe der Bildungswärmen von 6 Mol. CO_2 und 6 Mol. H_2O, d. i. = 564 + 414 = + 978 Cal., wonach die Wärmetönung des Processes a) = 709 — 978 = — 269 Cal. sein muss. — 269 Cal. drückt also die Wärmetönung aus, welche der Zersetzung der Dextrose in die Elemente entspricht; + 269 Cal. muss daher die Bildungswärme der Dextrose aus den Elementen sein.

Name der chemischen Verbindung.	Formel	Molekulargew.	Verbrenngsw. von 1 Grm.	Verbrenngsw. von 1 Mol.	Bildungswärme.
			cal.	Cal.	Cal.
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3939	709	+ 269
Dextrosehydrat	$C_6H_{12}O_6 . H_2O$	198	3567	701	+ 346
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6$	180	3894	701	+ 277
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4173	1427	+ 460
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4163	1424	+ 476
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$	360	3932	1416	+ 540
Milchzuckeranhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4162	1423	+ 464
Milchzuckerhydrat	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$	360	3945	1420	+ 536
Stärke	$C_6H_{10}O_5$	162	4479	726	+ 183
Erythrodextrin	$C_6H_{10}O_5$	162	4325	701 (?)	+ 208 (?)
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4398	712	+ 197
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4452	721	+ 188
Metarabinsäure	$C_6H_{10}O_5$	162	4464	723	+ 186
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4175	760	+ 287
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	4135	753	+ 294
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9540	2175	+ 107
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9886	2808	+ 126
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	659	59	+ 198
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1992	207	+ 213
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	2996	354	+ 229
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	134	1408	211	+ 372
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	148	2531	486	+ 354
Phenol	C_6H_6O	94	7908	743	+ 28
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6650	811	+ 54
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136	7127	969	+ 59
Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4855	806	+ 153
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5503	759	+ 106
Metaoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5464	754	+ 111
Paraoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5448	752	+ 113
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9831	1258	— 42
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	9977	1776	— 115
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	208	7198	1424 (?)	+ 168 (?)

(Schluss dieser Abhandlung folgt demnächst.)

Ueber den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen;

von

Dr. **Felix Allihn.**[1])

In der Praxis wird zur Verzuckerung der Stärke, sofern es sich um die Darstellung von Stärkezucker handelt, fast ausschliesslich verdünnte Schwefelsäure angewendet. Man lässt gewöhnlich die mit Wasser angerührte Stärke in einem dünnen Strahl in das siedende, schwefelsaure Wasser einfliessen und erhält das Gemisch so lange im Kochen, bis eine Probe von Alkohol nicht mehr getrübt wird. Wie unvollkommen die Verzuckerung ist, die auf diese Weise erreicht wird, lässt sich am besten aus der Zusammensetzung der käuflichen Stärkezuckersorten erkennen. Es sei mir zu dem Ende gestattet, die mir bekannt gewordenen Analysen im Folgenden zusammenzustellen.

Neubauer[2]) untersuchte 13 verschiedene Stärkezucker und fand folgende Zusammensetzung:

	Traubenzucker. pCt.	Unvergährbare Substanzen. pCt.	Wasser. pCt.
1.	57,24	21,18	21,58
2.	63,78	23,47	12,75
3.	56,20	20,67	23,13
4.	63,78	23,47	12,75
5.	59,25	23,59	17,16
6.	63,45	19,90	16,65
7.	61,43	22,45	16,12
8.	64,78	21,43	13,79
9.	64,10	20,29	15,61
10.	63,02	13,32	23,66
11.	59,14	20,58	20,28
12.	60,66	22,70	16,64
13.	57,20	18,23	24,42

[1]) Mittheilung aus dem landwirthschaftlich-physiologischen Institut der Universität Leipzig.

[2]) Der Weinbau, 1875, 2.

Als mittlere Zusammensetzung ergiebt sich hieraus:

Traubenzucker	61,08 pCt.
Unvergährbare Substanzen	20,88 „
Wasser	18,04 „

Ferner hat E. Schmid[1]) 6 verschiedene Traubenzuckersorten untersucht und als mittlere Zusammensetzung gefunden:

Traubenzucker	70,1 pCt.
Unvergährbare Substanzen	16,5 „
Wasser	13,4 „

Fr. Mohr[2]) erhielt bei der Untersuchung von 6 verschiedenen Traubenzuckersorten des Handels als mittlere Zusammensetzung folgende Resultate:

Vergährbarer Zucker	60,65 pCt.
Unvergährbare Substanzen	24,00 „
Wasser	16,00 „

Zwei von Alberti[3]) untersuchte Stärkezucker waren zusammengesetzt:

	I.	II.
Traubenzucker	64,61 pCt.	62,10 pCt.
Nicht gährungsfähige org. Subst.	10,66 „	10,11 „
Asche	0,35 „	0,29 „
Wasser	24,38 „	27,50 „

P. Wagner[4]) untersuchte 26 verschiedene Fabrikate auf ihren Gehalt an reinem Traubenzucker und fand:

1) 75,10 pCt.	10) 64,65 pCt.	19) 60,90 pCt.
2) 73,70 „	11) 64,30 „	20) 60,70 „
3) 72,04 „	12) 64,00 „	21) 60,50 „
4) 72,00 „	13) 63,82 „	22) 60,41 „
5) 70,62 „	14) 63,76 „	23) 60,21 „
6) 70,50 „	15) 62,55 „	24) 60,00 „
7) 67,10 „	16) 62,50 „	25) 59,20 „
8) 65,95 „	17) 62,10 „	26) 58,22 „
9) 65,20 „	18) 61,22 „	

[1]) Weinlaube 1869, 258.
[2]) Mohr's „Weinstock", 211.
[3]) Hannover'sches land- und forstwirthschaftl. Wochenblatt, 1874.
[4]) Bericht d. landwirthsch. Versuchsstation Darmstadt.

Da die mitgetheilten Analysen schon vor längerer Zeit, zum Theil schon vor 10 Jahren, ausgeführt worden sind, so hielt ich es für nothwendig, auch von den gegenwärtig in den Handel gebrachten Stärkezuckersorten einige Analysen vorzunehmen.

Ich bestimmte mittelst alkalischer Kupferlösung nach dem später zu beschreibenden Verfahren in vier verschiedenen Fabrikaten den Gehalt an reinem Traubenzucker. I. ist ein böhmisches, II. ein deutsches Fabrikat, III. von unbekannter Herkunft und IV. ein aus einer renommirten chemischen Fabrik als chemisch rein bezogener Traubenzucker. Es enthielt:

I.	66,4	pCt. Traubenzucker
II.	65,9	„ „
III.	64,9	„ „
IV.	60,1	„ „

Man ersieht hieraus, dass auch heute die Traubenzuckerfabrikation noch in demselben Stadium der Unvollkommenheit, wie vor circa 10 Jahren, ist.

Um die Uebersicht der angeführten Analysen zu erleichtern, sind in der nachstehenden Tabelle die aus den einzelnen Analysenreihen resultirenden mittleren Gehalte der käuflichen Producte an reinem Traubenzucker zusammengestellt unter Beifügung der Namen der Analytiker. Es wurden im Mittel gefunden von

Neubauer	61,08	pCt.
E. Schmid	70,10	„
Fr. Mohr	60,65	„
Alberti	63,36	„
P. Wagner	68,51	„
Allihn	64,30	„

Aus diesen Mittelzahlen der Analysenreihen ergiebt sich schliesslich für den käuflichen Traubenzucker ein mittlerer Gehalt von 64,7 pCt. reinem Traubenzucker. Angesichts dieser Thatsache ist man allerdings genöthigt, den Traubenzucker des Handels als ein ausserordentlich unreines Präparat zu bezeichnen. Sehr charakteristisch ist die Beschreibung, welche Neubauer[1]) von den Eigenschaften der von

[1]) Wagner's Jahresber. 1875, 806.

ihm untersuchten Traubenzuckersorten giebt. Ich kann mir nicht versagen, diese Schilderung, welche besonders zutreffend und sehr lehrreich ist, wörtlich wiederzugeben. Neubauer sagt:

„Viele der untersuchten Producte waren nicht einmal trocken, sondern hatten eine schmierige, geradezu seifenartige Consistenz, andere waren nicht farblos, und alle ohne Ausnahme lösten sich in Alkohol nicht klar auf. Sämmtliche, selbst die vollständig farblosen Kartoffelzucker, gaben nach der Lösung in wenig Wasser auf Zusatz von Alkohol mehr oder weniger erhebliche Trübungen, die aus einem, dem Dextrin ähnlichen Körper und Gyps bestanden. Ueberliess man 10procentige Lösungen dieser Präparate in Kölbchen mit Capillarverschluss der Einwirkung der Luft, so entwickelten sich starke Pilzvegetationen, während Lösungen von reinem Rohrzucker selbst nach Monaten bei ungehindertem Zutritt der Luft kaum Spuren von Pilzen unter dem Mikroskop wahrnehmen liessen, oder auch ganz frei davon blieben. Alle die im Handel vielfach vorkommenden feuchten, seifenartigen Präparate sind sehr zum Schimmeln geneigt. Namentlich in geschlossenen Gläsern bedecken sich die einzelnen Stücke schnell mit Pilzvegetationen; beim Oeffnen der Gefässe bemerkt man sodann einen Ekel erregenden Geruch, und nach und nach wird der Zucker ganz ungeniessbar, nicht selten zu einer braunen, stinkenden Masse zerfliessend.“

Da der Traubenzucker hauptsächlich bei der Herstellung von Genussmitteln (in der Wein- und Bierbereitung) Verwendung findet, so liegt es auf der Hand, dass es für Producenten wie Consumenten gleich wünschenswerth sein muss, reinere Producte ohne die von Neubauer beobachteten nachtheiligen Eigenschaften zu erhalten.

Es ist schon mehrfach zur Herstellung eines besseren Productes, resp. zur Erreichung einer vollständigeren Verzuckerung, die Anwendung von verdünnter Schwefelsäure unter Druck empfohlen worden. Man hat hiervon auch schon in der Praxis, allerdings sehr vereinzelt, Gebrauch gemacht. Wenigstens sind zwei für dieses Verfahren con-

struirte Apparate[1]), der eine von Manbré, der andere von Hoffmann, patentirt worden. Ueber beide Verfahrungsweisen ist jedoch nur wenig bekannt geworden. Unbegreiflich erscheint die Vorschrift von Manbré, nach welcher die Verzuckerung bei 160° vorgenommen werden soll. Bei einer so hohen Temperatur ist die Zersetzung der Reactionsproducte bereits so bedeutend, dass unmöglich ein vortheilhaftes Ergebniss erzielt werden kann.

Ich machte es mir zur Aufgabe, den Verlauf der Verzuckerung bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl unter Druck zu studiren, und habe zu diesem Zwecke eine grosse Anzahl von Verzuckerungsversuchen im kleinen Maassstabe angestellt mit mannichfacher Variirung der Versuchsbedingungen, sowohl bezüglich der Temperatur, wie der Einwirkungsdauer und der Concentration der Säure. Dass durch die Anwendung von Druck die Verzuckerung wesentlich gefördert werden würde, war vorauszusehen, und es geht dies auch aus den Versuchen von Delbrück[2]) hervor, welche veröffentlicht wurden, als bereits der grössere Theil der vorliegenden Arbeit ausgeführt war. Diese Versuche, welche in ähnlicher Weise, wie die meinigen, angestellt worden sind, konnten mich jedoch nicht abhalten, meine Arbeit fortzusetzen. Delbrück erhitzte abgewogene Mengen Stärke mit einem bestimmten Quantum Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Lintner'schen Druckflaschen bis auf 125° und in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 200°. Liess er die Einwirkung bei circa 150° vor sich gehen, so konnte nach einem mehrstündigen Erhitzen eine erhebliche Verzuckerung constatirt werden. Als z. B. 5 Grm. Stärke mit 20 Ccm. Wasser 4 Stunden auf 150° erhitzt wurden, hatten sich 20 pCt. Zucker gebildet. Die Stärke war vollständig gelöst worden, hatte sich jedoch beim Erkalten zum grossen Theil in krystallinischen Körnern wieder abgeschieden. Bei einem Versuch mit 5 Grm. Stärke und 10 Ccm.

[1]) L. v. Wagner, die Stärkefabrikation in Verbindung mit der Dextrin- u. Traubenzuckerfabrikation, 1876, 540.

[2]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie, 1878, 259.

Wasser, die $^5/_4$ Stunde auf 200° erhitzt worden waren, wurden 16,7 pCt. Zucker gefunden. Man ersieht hieraus, dass das Wasser im Stande ist, eine theilweise Verzuckerung der Stärke herbeizuführen, sobald nur die Einwirkung bei genügend hoher Temperatur vorgenommen wird.

In zwei Versuchen wandte Delbrück statt des Wassers sehr stark verdünnte Schwefelsäure an und erhielt schon bei kurzem Erhitzen auf 150° bedeutende Mengen von Zucker. Solche hohe Temperaturen sind indessen, wie schon bei dem Manbré'schen Verfahren angedeutet wurde, in der Praxis nicht zulässig, weil sie eine partielle Zersetzung des Zuckers bedingen. Delbrück fand z. B., dass bereits bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen von 5 Grm. Stärke mit 10 Ccm. Wasser auf 147° bis 150° eine Bräunung, also eine Zersetzung, eintritt.

Um bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärkemehl den Verlauf der Verzuckerung mit Sicherheit verfolgen zu können, ist es erforderlich, bei jedem einzelnen Versuche die Menge Zucker, welche entstanden ist, zu ermitteln. Man kann dies auf indirectem Wege durch Gährungsversuche erreichen, indem man aus der Kohlensäuremenge, welche bei der Vergährung des Zuckers geliefert wird, die Menge des vorhanden gewesenen Zuckers berechnet. Eine Bestimmung nach dieser Methode nimmt jedoch meist mehrere Tage in Anspruch, und das Verfahren ist deshalb für grössere Versuchsreihen nicht wohl geeignet. Ausserdem besitzt es auch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit, so dass unter allen Umständen die schneller und bequemer auszuführende directe Methode vorzuziehen ist, nach welcher der Zucker durch die Reduction der Fehling'schen Lösung bestimmt wird. Während ich gerade mit den Verzuckerungsversuchen beschäftigt war, wurde mir die Arbeit von Soxhlet[1]) bekannt, in welcher nachgewiesen wird, dass die mittelst der Fehling'schen Lösung, sowohl nach dem üblichen Titrirverfahren, als auch nach dem, in neuester Zeit häufig angewendeten, gewichts-

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 218 u. 236.

analytischen Verfahren, erhaltenen Resultate keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können.

Ich sah mich infolge dessen veranlasst, mich eingehender mit dem Reductionsvermögen des Traubenzuckers zu beschäftigen, und bin schliesslich zu einer Methode gelangt, nach welcher alle im Verlaufe dieser Arbeit vorkommenden Zuckerbestimmungen ausgeführt sind, und welche ich zunächst ausführlich darlegen will, bevor ich zu der Beschreibung der Versuche über die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärkemehl unter Druck übergehe.

Methode der Zuckerbestimmung.

Man wusste bereits früher, dass bei der Zuckerbestimmung mittelst Fehling'scher Lösung das Resultat in geringem Grade von der Concentration dieser Lösung beeinflusst wird. Aus diesem Grunde verwendete man eine Lösung von immer gleicher Concentration und zwar derart, dass man die ursprüngliche, nach Fehling's Vorschrift[1]) bereitete Lösung in der Regel mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnte. Je nachdem man nun nach dem titrimetrischen oder gravimetrischen Verfahren arbeitete, berechnete man entweder aus dem Volum der Zuckerlösung, welches man gebraucht hatte, um ein gewisses Quantum der Fehling'schen Lösung vollständig zu reduciren, oder aus dem ausgefällten Kupferoxydul, nach Ueberführung desselben in Kupferoxyd, den Gehalt der Zuckerlösung auf Grund des von Fehling[2]) angegebenen und von Neubauer[3]) bestätigten Reductionsverhältnisses 1:5, d. h. 1 Mol. Traubenzucker reducirt 5 Mol. Kupferoxyd, oder nach der alten Ausdrucksweise, 1 Aeq. Traubenzucker reducirt 10 Aeq. Kupferoxyd.

[1]) 40 Grm. reiner, krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; andrerseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauren Kalium in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. versetzt und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung zugefügt; schliesslich wird das Ganze bei 15° auf 1154,4 Ccm. verdünnt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 72, 106.

[3]) Arch. Pharm. [2] 71, 278.

Nach den Untersuchungen von Soxhlet erscheint es jedoch geboten, dieses Reductionsverhältniss zu verwerfen und überhaupt von einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse ganz abzusehen. Soxhlet hat durch eine Reihe genauer Versuche mit reinen Substanzen dargethan, dass die Resultate nicht blos von der Concentration der angewandten Fehling'schen Lösung abhängig sind, sondern dass dieselben auch dann ungleich ausfallen, wenn nach der Einwirkung des Zuckers auf die Kupferflüssigkeit die nun noch überschüssige, in Lösung befindliche Kupfermenge in den einzelnen Fällen verschieden ist, dass also das Reductionsvermögen des Traubenzuckers ein anderes ist, je nachdem er auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. Es ist klar, dass alsdann das gewöhnliche titrimetrische Verfahren keine absolut richtigen Resultate liefern kann, weil ja die zuerst zugelassenen Antheile der Zuckerlösung eine kupferreichere Flüssigkeit vorfinden, als die später zufliessenden, und mithin stärker reducirend wirken als diese.

Soxhlet hat diesen Fehler beim Titriren eliminirt, indem er das titrimetrische Verfahren in der Weise ausführte, dass die zur vollständigen Reduction erforderliche Menge der Zuckerlösung auf einmal zugesetzt werden konnte. Er liess nämlich die Zuckerlösung, deren Volum bei allen correspondirenden Versuchen dasselbe war, aus einer Pipette auf einmal zu einem abgemessenen Volum der Fehling'schen Lösung zufliessen und prüfte das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung auf Kupfer. Trat die Kupferreaction ein, so wurde bei einem zweiten Versuche weniger Kupferlösung in Anwendung gebracht und wieder auf Kupfer geprüft. Je nachdem nun das Filtrat kupferfrei oder kupferhaltig war, wurde in neuen Versuchen mehr oder weniger Kupferlösung genommen, bis schliesslich der Punkt erreicht war, wo das Filtrat eben kupferfrei geworden war, oder doch nur noch eine Spur Kupfer enthielt. Gewöhnlich wurde aus den Resultaten dieser beiden letzten, einander am nächsten liegenden Versuche das Mittel gezogen, und es konnte so die zur Zersetzung der Zuckerlösung erforderliche Menge der Kupferflüssigkeit mit ziemlicher Leichtigkeit bis

auf 0,1 Ccm. genau bestimmt werden. Soxhlet untersuchte zunächst nach diesem Verfahren den Einfluss der Concentration und fand, dass 1 Aeq. Traubenzucker in 1procentiger Lösung bei Anwendung unverdünnter Fehling'scher Lösung 10,1 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 1 Vol. Wasser 9,9 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 2 Vol. Wasser 9,8 Aeq. Kupferoxyd, bei Verdünnung mit 3 bis 4 Vol. Wasser 9,7 Aeq. Kupferoxyd reducirt.

Durch eine Reihe gewichtsanalytischer Versuche, bei welchen auf eine immer gleiche Menge Zucker verschiedene Mengen Fehling'scher Lösung zur Einwirkung kamen, hat er sodann nachgewiesen, dass das Reductionsvermögen je nach dem angewandten Kupferüberschuss ein verschiedenes ist. Dasselbe wird um so grösser, je grösser der Kupferüberschuss ist. Soxhlet fand z. B., dass eine Zuckermenge, welche auf die doppelte Quantität Fehling'scher Lösung, ob verdünnt oder unverdünnt, einwirkt, als sie zersetzen kann, um 0,65 bis 0,75 Aeq. Kupferoxyd mehr reducirt, als wenn sie mit der Quantität Fehling'scher Lösung zusammenkommt, welche sie bis auf einen kleinen Rest zersetzen kann.

Er kommt in Folge dieser Versuche zu dem Schlusse, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferflüssigkeit ganz unmöglich ist. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Schluss nicht gerechtfertigt ist. Da die durch den relativen Kupferüberschuss bedingte Aenderung des Reductionsvermögens nach den Versuchen von Märcker[1]) eine ganz gesetzmässige ist, so lässt sich im Gegentheil die gewichtsanalytische Methode, in geeigneter Weise modificirt, mit grosser Sicherheit zur Zuckerbestimmung benutzen.

Lässt man nämlich verschiedene Traubenzuckermengen auf eine immer gleiche Menge der alkalischen Kupferflüssigkeit unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen einwirken und trägt die Werthe für die so erhaltenen Kupfermengen (das ausgeschiedene Kupferoxydul wird am besten in metallisches Kupfer verwandelt und in diesem Zustande

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 584.

gewogen; s. später) und die Werthe für die angewandten Zuckermengen in ein Coordinatensystem ein, so erhält man eine Curve, durch welche das Reductionsverhältniss graphisch dargestellt wird, und deren Lauf sich nach Märcker nach der Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

berechnen lässt, worin a, b, c drei Constanten bedeuten. Märcker hat die letzteren bestimmt, indem er die Kupfermengen, welche von 66,7 Mgrm., 100 Mgrm. und 111,1 Mgrm. Traubenzucker nach seiner Vorschrift geliefert wurden, für y und die genannten Traubenzuckermengen für x in die Gleichung einführte. Er erhielt so 3 Gleichungen, aus welchen die 3 Constanten bestimmt werden konnten. Mit Hülfe der Werthe für dieselben kann man alsdann aus einer gefundenen Kupfermenge (y) die entsprechende Zuckermenge (x) aus der Gleichung berechnen. Die Gleichung Märcker's lautet nach Einführung der Zahlenwerthe für die Constanten:

$$y = -19{,}26 + 2{,}689x - 0{,}006764x^2;$$

dieselbe gilt jedoch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Genau genommen kann sie nur zur Bestimmung von Traubenzuckermengen, welche zwischen 66,7 bis 111,1 Mgrm. liegen, benutzt werden.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, um zu einer Gleichung von allgemeinerer Gültigkeit zu gelangen, und will dieselben, soweit sie zur Berechnung der Gleichung benutzt wurden, im Folgenden mittheilen.

Der zu den Versuchen verwendete, vollkommen reine Traubenzucker, welchen ich der Güte des Herrn Professor Stohmann verdanke, ist von Herrn Professor Soxhlet aus Rohrzucker nach der Schwarz'schen Methode dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol in schönen glänzenden, harten Krystallen erhalten worden. Das Präparat wurde zur Entfernung etwaiger hygroskopischer Feuchtigkeit vor der Verwendung bei 100° getrocknet und mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Die alkalische Kupferflüssigkeit wurde bereitet aus alkalischer Seignettesalzlösung (173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt)

und Kupfervitriollösung (34,6 Grm. krystallisirter Kupfervitriol in Wasser gelöst und zu 500 Ccm. aufgefüllt). Beide Flüssigkeiten wurden getrennt aufbewahrt und erst kurz vor dem Versuch zusammengebracht.

Wenn man brauchbare Resultate erzielen will, so ist es vor allen Dingen Erforderniss, dass die Versuche immer unter genau denselben Bedingungen stattfinden. Es empfiehlt sich nun, hierbei in folgender Weise zu verfahren.

Man bringt 60 Ccm. der alkalischen Kupferlösung (30 Ccm. Seignettesalzlösung und 30 Ccm. Kupfervitriollösung) in ein ca. 300 Ccm. fassendes Becherglas, verdünnt mit 60 Ccm. Wasser und erhitzt über freiem Feuer oder auf dem Sandbade zum Kochen. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit lässt man jedesmal aus einer Pipette 25 Ccm. der Zuckerlösung (welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf) zufliessen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtriren bediene ich mich der von Soxhlet[1]) angegebenen Asbestfilter. Ich bereite dieselben in der Weise, dass ich ein Stück Verbrennungsrohr von 10 Cm. Länge an einem Ende etwa zur halben Stärke ausziehe und den weiten Theil des Rohres zu einem Viertel mit frisch ausgeglühtem, langfaserigen Asbest fülle. Unterhalb der Asbestlage, also an der konischen Stelle des Filtrirröhrchens, pflege ich einen kleinen Pfropfen von Glaswolle anzubringen, der verhindern soll, dass die Theilchen des Asbestpfropfens, welche sich beim Filtriren etwa losgelöst haben, mitgerissen werden. Es ist hierbei zu beachten, dass der Asbest nicht zu locker und auch nicht zu fest gestopft wird. Im ersten Falle kann leicht etwas Kupferoxydul mit durchgerissen werden, im zweiten geht das Filtriren zu langsam von Statten. Nach einiger Uebung gelingt es leicht, dem Asbestpfropfen die richtige Festigkeit zu geben. Beim Filtriren wird oben auf den weiten Theil des vorher gewogenen Filtrirröhrchens mittelst eines durchbohrten Stopfens ein kleiner Trichter auf-

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 221.

gesetzt und das so vorbereitete Röhrchen[1]) behufs schnelleren Filtrirens mit einer Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt. (Vorzüglich geeignet sind hierzu die kleinen Körting'schen Wasserstrahlpumpen, welche sich mit Leichtigkeit an jedem Wasserhahn anbringen lassen.) Nach mehrmaligem Decantiren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit Wasser aus und spült schliesslich mit Alkohol und Aether nach, um das Trocknen zu beschleunigen. Das letztere lässt sich am besten im erhitzten Luftbade ausführen und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Die Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer geschieht im Filtrirröhrchen selbst, indem man letzteres geneigt über der Spitze einer Flamme einspannt und einen trocknen Wasserstoffstrom hindurchleitet. Die Reduction erfolgt schon bei mässiger Hitze (es ist durchaus nicht nöthig, dass die Flamme das Röhrchen berührt) und dauert nur einige Minuten. Sie ist beendet, wenn der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat, und wenn sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertröpfchen mehr bilden. Da das heisse Kupfer sich an der Luft wieder oberflächlich oxydirt, so muss man es im Wasserstoffstrome erkalten lassen. Nachdem dies geschehen, bringt man das Röhrchen in den Exsiccator und bewahrt es dort bis zum Zurückwägen auf.

Um die Gleichung der Reductionscurve für die eben genannten Versuchsbedingungen zu berechnen, habe ich elf Punkte der Curve durch elf Versuchsreihen experimentell bestimmt. Die Versuchsreihen wurden folgendermaassen ausgeführt. Ich liess in jedem einzelnen Versuche 25 Ccm. der Zuckerlösung, welche eine bekannte Menge Traubenzucker enthielt (zwischen 250 Mgrm. bis zu 10 Mgrm. abwärts) auf 60 Ccm. der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten alkalischen Kupferflüssigkeit, bereitet nach der oben gegebenen Vorschrift, unter genauer Einhaltung der angeführten Versuchsbedingungen einwirken und wog die erhaltenen Kupfermengen. Es wurden nachstehende Resultate gefunden:

[1]) Abbildung s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem., 3. Aufl. VI. Band, S. 2118.

	Traubenzuckerlösung.		Traubenzucker.		Reducirtes Kupfer.
1.	25 Ccm.	=	250 Mgrm.	ergaben	462,5 Mgrm.
	25 „	=	250 „	„	463,0 „
	25 „	=	250 „	„	463,5 „
2.	25 „	=	225 „	„	420,5 „
	25 „	=	225 „	„	422,0 „
3.	25 „	=	200 „	„	376,5 „
	25 „	=	200 „	„	379,0 „
4.	25 „	=	175 „	„	333,5 „
	25 „	=	175 „	„	333,0 „
	25 „	=	175 „	„	332,5 „
5.	25 „	=	150 „	„	288,5 „
	25 „	=	150 „	„	287,0 „
6.	25 „	=	125 „	„	243,0 „
	25 „	=	125 „	„	243,0 „
	25 „	=	125 „	„	241,0 „
7.	25 „	=	100 „	„	195,0 „
	25 „	=	100 „	„	195,0 „
8.	25 „	=	50 „	„	99,0 „
	25 „	=	50 „	„	99,0 „
9.	25 „	=	25 „	„	48,0 „
	25 „	=	25 „	„	47,5 „
	25 „	=	25 „	„	47,0 „
10.	25 „	=	20 „	„	39,0 „
	25 „	=	20 „	„	37,5 „
11.	25 „	=	10 „	„	19,0 „
	25 „	=	10 „	„	17,5 „
	25 „	=	10 „	„	17,5 „

Hieraus berechnen sich für die verschiedenen Traubenzuckermengen im Mittel folgende Kupfermengen (hierbei bedeutet x die Menge des angewandten Traubenzuckers und das correspondirende y die Menge des gefundenen Kupfers):

$x_1 = 250$	$y_1 = 463,0$
$x_2 = 225$	$y_2 = 421,2$
$x_3 = 200$	$y_3 = 377,7$
$x_4 = 175$	$y_4 = 333,0$
$x_5 = 150$	$y_5 = 287,7$
$x_6 = 125$	$y_6 = 242,5$
$x_7 = 100$	$y_7 = 195,0$
$x_8 = 50$	$y_8 = 99,0$
$x_9 = 25$	$y_9 = 47,5$
$x_{10} = 20$	$y_{10} = 38,2$
$x_{11} = 10$	$y_{11} = 18,0$

Bei einer flüchtigen Vergleichung der Werthe von x und der zugehörigen Werthe von y könnte es scheinen, als bestehe zwischen x und y annähernd eine einfache Proportionalität. Setzt man, von dieser Annahme ausgehend, voraus, dass

$$y = ax,$$

worin a eine Constante bedeutet, so berechnet sich mit Benutzung der vorstehenden Durchschnittszahlenwerthe für x und y als wahrscheinlichster Werth für a:

$$a = 1{,}8968.$$

Setzt man diesen Werth in die Gleichung $y = ax$ ein und berechnet aus derselben die den verschiedenen x-Werthen entsprechenden y-Werthe, so findet man, dass die berechneten y-Werthe von den beobachteten viel zu sehr, und zwar mit einer gewissen Gesetzmässigkeit abweichen. Es erhellt dies aus folgender Tabelle, in welcher die beobachteten und die (nach der Formel $y = 1{,}8968\,x$) berechneten y-Werthe nebst den Differenzen zwischen beiden zusammengestellt sind.

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
$y_1 = 463{,}0$	474,2	+11,2
$y_2 = 421{,}2$	426,8	+ 5,6
$y_3 = 377{,}7$	379,4	+ 1,7
$y_4 = 333{,}0$	331,9	— 1,1
$y_5 = 287{,}7$	284,5	— 3,2
$y_6 = 242{,}5$	237,1	— 5,4
$y_7 = 195{,}0$	189,7	— 5,3
$y_8 = 99{,}0$	94,8	— 4,2
$y_9 = 47{,}5$	47,4	— 0,1
$y_{10} = 38{,}2$	37,9	— 0,3
$y_{11} = 18{,}0$	19,0	+ 1,0

Selbstverständlich können derartige Differenzen nicht auf Beobachtungsfehler zurückgeführt werden, und es muss sonach die Vermuthung, dass zwischen den x- und y-Werthen ein einfaches Verhältniss bestehe, als unrichtig bezeichnet werden. Hieraus geht auch zugleich auf das Deutlichste hervor, dass das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers kein constantes ist.

Es hat sich nun ergeben und soll weiter unten mit Zahlen belegt werden, dass dann eine genügende Uebereinstimmung

stimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen stattfindet, wenn bei der Berechnung die Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

zu Grunde gelegt wird, worin a, b, c die vorläufig unbekannten Constanten bedeuten. Zur Bestimmung dieser drei Constanten sind uns elf Gleichungen gegeben, nämlich:

$$\begin{aligned} y_1 &= a + bx_1 + cx_1^2 \\ y_2 &= a + bx_2 + cx_2^2 \\ y_3 &= a + bx_3 + cx_3^2 \\ &\vdots \\ y_{11} &= a + bx_{11} + cx_{11}^2. \end{aligned}$$

Sämmtliche vorstehende Gleichungen sind ungenaue Gleichungen, weil sie Beobachtungsresultate enthalten, also mit kleinen Fehlern behaftet sind. Um nun für n unbekannte Grössen, zu deren Bestimmung mehr als n (ungenaue) Gleichungen zur Verfügung stehen, die wahrscheinlichsten Werthe zu ermitteln, verfährt man nach der Methode der kleinsten Quadrate. Bei genauer Anwendung dieser Methode lassen sich aus obigen Gleichungen folgende drei Bestimmungsgleichungen ableiten[1]):

$$\begin{aligned} &1) \quad na + [x]b + [x^2]c = [y]; \\ &2) \quad [x]a + [x^2]b + [x^3]c = [xy]; \\ &3) \quad [x^2]a + [x^3]b + [x^4]c = [x^2y]. \end{aligned}$$

Hierin bedeutet:

$$\begin{aligned} n &= 11; \\ [x] &= x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_{11}; \\ [x^2] &= x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \cdots + x_{11}^2; \\ [x^3] &= x_1^3 + x_2^3 + x_3^3 + \cdots + x_{11}^3; \\ [x^4] &= x_1^4 + x_2^4 + x_3^4 + \cdots + x_{11}^4; \\ [y] &= y_1 + y_2 + y_3 + \cdots + y_{11}; \\ [xy] &= x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3 + \cdots + x_{11}y_{11}; \\ [x^2y] &= x_1^2y_1 + x_2^2y_2 + x_3^2y_3 + \cdots + x_{11}^2y_{11}. \end{aligned}$$

Setzt man die auf Seite 58 angeführten Zahlenwerthe

---

[1]) Ableitung s. Natani, Methode der kleinsten Quadrate. Mit den Hülfssätzen aus der Analysis und Wahrscheinlichkeitsrechnung nebst einem Anhange über die ballistische Linie.

von x_1, x_2, $x_3 \ldots x_{11}$ und von y_1, y_2, $y_3 \ldots y_{11}$ und von n in die Buchstabengleichungen 1, 2 und 3 ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} 11a &+ 1330b + 235500c = 2522{,}8; \\ 1330a &+ 235500b + 46852750c = 444384; \\ 235500a &+ 46852750b + 9864232500c = 88073455. \end{aligned}$$

Hieraus berechnen sich die Constanten

$$\begin{aligned} a &= -2{,}5647; \\ b &= +2{,}0522; \\ c &= -0{,}0007576. \end{aligned}$$

Wir erhalten also zur weiteren Berechnung die Formel:

$$y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2.$$

Wenn dieselbe richtig ist, so muss sich beim Einführen der in den einzelnen Versuchen erhaltenen y-Werthe (der gefundenen Kupfermengen) jedesmal der entsprechende x-Werth (die angewandte Traubenzuckermenge) ergeben. Inwieweit eine Uebereinstimmung zwischen den angewandten und den nach obiger Formel (durch Einsetzen der gefundenen Kupfermengen für y) berechneten Traubenzuckermengen stattfindet, ist aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen, in welcher eine Anzahl von Versuchen vergleichsweise zusammengestellt ist. Die letzte Rubrik giebt die Differenzen zwischen den angewandten und den aus der Gleichung berechneten Traubenzuckermengen an.

Angewandt Traubenzucker.	Gefunden Kupfer.	Berechnet Traubenzucker.	Differenz.
Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
250	462,5	249,6	— 0,4
250	463,0	249,9	— 0,1
250	463,5	250,2	+ 0,2
225	420,5	224,8	— 0,2
225	422,0	225,7	+ 0,7
200	376,5	199,4	— 0,6
200	379,0	200,8	+ 0,8
175	333,5	175,1	+ 0,1
175	333,0	174,8	— 0,2
175	332,5	174,5	— 0,5
150	288,5	151,2	+ 0,2
150	287,0	149,4	— 0,6
125	243,0	125,5	+ 0,5

Angewandt Traubenzucker.	Gefunden Kupfer.	Berechnet Traubenzucker.	Differenz.
Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
125	243,0	125,5	+ 0,5
125	241,0	124,4	— 0,6
100	195,0	100,0	—
100	195,0	100,0	—
100	193,5	99,2	— 0,8
100	194,0	99,4	— 0,6
100	194,0	99,4	— 0,6
50	99,0	50,4	+ 0,4
50	99,0	50,4	+ 0,4
25	48,0	24,9	— 0,1
25	47,5	24,7	— 0,3
25	47,0	24,4	— 0,6
20	39,0	20,4	+ 0,4
20	37,5	19,7	— 0,3
10	19,0	10,5	+ 0,5
10	17,5	9,8	— 0,2
10	17,5	9,8	— 0,2

Die Differenzen sind nur unbedeutend; sie betragen durchschnittlich etwa 0,5 Mgrm. Es ist somit die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung vollkommen befriedigend, und es muss die Formel

$$y = -2{,}5647 + 2{,}0522\,x - 0{,}0007576\,x^2$$

geeignet erscheinen, bei allen Bestimmungen, welche genau nach der gegebenen Vorschrift ausgeführt sind, aus der gefundenen Kupfermenge die dieser entsprechende Traubenzuckermenge innerhalb der Grenzen von 10 bis 250 Mgrm. zu berechnen. Die Gleichung gilt auch noch für Theile der Curve, für welche x ein wenig ausserhalb dieser Grenzwerthe liegt, so dass man z. B., ohne einen Fehler zu begehen, die 10 Mgrm. Kupfer entsprechende Traubenzuckermenge auch aus der Gleichung berechnen kann. Fände man allerdings in einem Versuche noch weniger als 10 Mgrm. Kupfer, so würde man denselben am besten mit einer concentrirteren Lösung wiederholen, weil die aus der Gleichung für $y < 10$ erhaltenen Resultate nicht mehr ganz der Wirklichkeit entsprechen.

Um nicht bei jedem einzelnen Versuche die ziemlich umständliche Berechnung von x durchführen zu müssen, habe

ich für alle y-Werthe zwischen 10 und 463 (entsprechend den x-Werthen zwischen 6,1 und 249,9) die zugehörigen x-Werthe berechnet und in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei Benutzung derselben sucht man die gefundene Kupfermenge (in Milligrammen) darin auf und kann sofort die entsprechende Traubenzuckermenge in der nebenstehenden Rubrik ablesen.

Tabelle zur Ermittelung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.
10	6,1	37	19,4	64	32,8	91	46,4	118	60,1
11	6,6	38	19,9	65	33,3	92	46,9	119	60,6
12	7,1	39	20,4	66	33,8	93	47,4	120	61,1
13	7,6	40	20,9	67	34,3	94	47,9	121	61,6
14	8,1	41	21,4	68	34,8	95	48,4	122	62,1
15	8,6	42	21,9	69	35,3	96	48,9	123	62,6
16	9,0	43	22,4	70	35,8	97	49,4	124	63,1
17	9,5	44	22,9	71	36,3	98	49,9	125	63,7
18	10,0	45	23,4	72	36,8	99	50,4	126	64,2
19	10,5	46	23,9	73	37,3	100	50,9	127	64,7
20	11,0	47	24,4	74	37,8	101	51,4	128	65,2
21	11,5	48	24,9	75	38,3	102	51,9	129	65,7
22	12,0	49	25,4	76	38,8	103	52,4	130	66,2
23	12,5	50	25,9	77	39,3	104	52,9	131	66,7
24	13,0	51	26,4	78	39,8	105	53,5	132	67,2
25	13,5	52	26,9	79	40,3	106	54,0	133	67,7
26	14,0	53	27,4	80	40,8	107	54,5	134	68,2
27	14,5	54	27,9	81	41,3	108	55,0	135	68,8
28	15,0	55	28,4	82	41,8	109	55,5	136	69,3
29	15,5	56	28,8	83	42,3	110	56,0	137	69,8
30	16,0	57	29,3	84	42,8	111	56,5	138	70,3
31	16,5	58	29,8	85	43,4	112	57,0	139	70,8
32	17,0	59	30,3	86	43,9	113	57,5	140	71,3
33	17,5	60	30,8	87	44,4	114	58,0	141	71,8
34	18,0	61	31,3	88	44,9	115	58,6	142	72,3
35	18,5	62	31,8	89	45,4	116	59,1	143	72,9
36	18,9	63	32,3	90	45,9	117	59,6	144	73,4

Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.
145	73,9	184	94,2	223	114,8	262	135,7	301	157,1
146	74,4	185	94,7	224	115,3	263	136,2	302	157,6
147	74,9	186	95,2	225	115,9	264	136,8	303	158,2
148	75,5	187	95,7	226	116,4	265	137,3	304	158,7
149	76,0	188	96,3	227	116,9	266	137,8	305	159,3
150	76,5	189	96,8	228	117,4	267	138,4	306	159,8
151	77,0	190	97,3	229	118,0	268	138,9	307	160,4
152	77,5	191	97,8	230	118,5	269	139,5	308	160,9
153	78,1	192	98,4	231	119,0	270	140,0	309	161,5
154	78,6	193	98,9	232	119,6	271	140,6	310	162,0
155	79,1	194	99,4	233	120,1	272	141,1	311	162,6
156	79,6	195	100,0	234	120,7	273	141,7	312	163,1
157	80,1	196	100,5	235	121,2	274	142,2	313	163,7
158	80,7	197	101,0	236	121,7	275	142,8	314	164,2
159	81,2	198	101,5	237	122,3	276	143,3	315	164,8
160	81,7	199	102,0	238	122,8	277	143,9	316	165,3
161	82,2	200	102,6	239	123,4	278	144,4	317	165,9
162	82,7	201	103,1	240	123,9	279	145,0	318	166,4
163	83,3	202	103,7	241	124,4	280	145,5	319	167,0
164	83,8	203	104,2	242	125,0	281	146,1	320	167,5
165	84,3	204	104,7	243	125,5	282	146,6	321	168,1
166	84,8	205	105,3	244	126,0	283	147,2	322	168,6
167	85,3	206	105,8	245	126,6	284	147,7	323	169,2
168	85,9	207	106,3	246	127,1	285	148,3	324	169,7
169	86,4	208	106,8	247	127,6	286	148,8	325	170,3
170	86,9	209	107,4	248	128,1	287	149,4	326	170,9
171	87,4	210	107,9	249	128,7	288	149,9	327	171,4
172	87,9	211	108,4	250	129,2	289	150,5	328	172,0
173	88,5	212	109,0	251	129,7	290	151,0	329	172,5
174	89,0	213	109,5	252	130,3	291	151,6	330	173,1
175	89,5	214	110,0	253	130,8	292	152,1	331	173,7
176	90,0	215	110,6	254	131,4	293	152,7	332	174,2
177	90,5	216	111,1	255	131,9	294	153,2	333	174,8
178	91,1	217	111,6	256	132,4	295	153,8	334	175,3
179	91,6	218	112,1	257	133,0	296	154,3	335	175,9
180	92,1	219	112,7	258	133,5	297	154,9	336	176,5
181	92,6	220	113,2	259	134,1	298	155,4	337	177,0
182	93,1	221	113,7	260	134,6	299	156,0	338	177,6
183	93,7	222	114,3	261	135,1	300	156,5	339	178,1

Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.	Kupfer. Mgrm.	Traubenzucker. Mgrm.
340	178,7	365	192,9	390	207,1	415	221,6	440	236,3
341	179,3	366	193,4	391	207,7	416	222,2	441	236,9
342	179,8	367	194,0	392	208,3	417	222,8	442	237,5
343	180,4	368	194,6	393	208,8	418	223,3	443	238,1
344	180,9	369	195,1	394	209,4	419	223,9	444	238,7
345	181,5	370	195,7	395	210,0	420	224,5	445	239,3
346	182,1	371	196,3	396	210,6	421	225,1	446	239,8
347	182,6	372	196,8	397	211,2	422	225,7	447	240,4
348	183,2	373	197,4	398	211,7	423	226,3	448	241,0
349	183,7	374	198,0	399	212,3	424	226,9	449	241,6
350	184,3	375	198,6	400	212,9	425	227,5	450	242,2
351	184,9	376	199,1	401	213,5	426	228,0	451	242,8
352	185,4	377	199,7	402	214,1	427	228,6	452	243,4
353	186,0	378	200,3	403	214,6	428	229,2	453	244,0
354	186,6	379	200,8	404	215,2	429	229,8	454	244,6
355	187,2	380	201,4	405	215,8	430	230,4	455	245,2
356	187,7	381	202,0	406	216,4	431	231,0	456	245,7
357	188,3	382	202,5	407	217,0	432	231,6	457	246,3
358	188,9	383	203,1	408	217,5	433	232,2	458	246,9
359	189,4	384	203,7	409	218,1	434	232,8	459	247,5
360	190,0	385	204,3	410	218,7	435	233,4	460	248,1
361	190,6	386	204,8	411	219,3	436	233,9	461	248,7
362	191,1	387	205,4	412	219,9	437	234,5	462	249,3
363	191,7	388	206,0	413	220,4	438	235,1	463	249,9
364	192,3	389	206,5	414	221,0	439	235,7		

Auffallend erscheint es, dass in der Formel, aus welcher die Zahlen der vorstehenden Tabelle abgeleitet sind, für $x < 1{,}3$ y negativ wird. Dies dürfte jedoch hauptsächlich in dem Umstande Erklärung finden, dass das Gewicht der Asbestfiltrirröhrchen infolge des Durchpassirens der heissen alkalischen Flüssigkeit um eine kleine Grösse vermindert wird.

Um die Gewichtsabnahme zu constatiren, stellte ich mehrere Versuche in der Weise an, dass ich vorher gewogene Filtrirröhrchen mit heisser alkalischer Kupferflüssigkeit in denselben Concentrations- und Mengenverhältnissen wie bei der Zuckerbestimmung behandelte, mit Wasser auswusch,

mit Alkohol und Aether nachspülte und nach dem Trocknen wieder wog. Es ergab sich bei den verschiedenen Röhrchen eine Gewichtsabnahme von 0,75 bis 1,5 Mgrm. Dieser kleine Fehler hat aber, da er bei allen Bestimmungen wiederkehrt, keinen Einfluss auf die relative Genauigkeit der Methode.

Betreffs der Reduction des Kupferoxyduls im Wasserstoffstrome macht Ulbricht[1]) darauf aufmerksam, dass die Eigenschaft des Kupfers, Wasserstoff zu absorbiren, die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Methode beeinträchtigen könne. In Anbetracht jedoch der Resultate, welche Graham[2]) und Lietzenmayer[3]) bei der Untersuchung des Absorptionsvermögens des Kupfers für Wasserstoff erhalten haben, muss der Einwand Ulbricht's entschieden zurückgewiesen werden. Graham hat gefunden, dass 100 Vol. schwammförmiges, reducirtes Kupfer 60 Vol. Wasserstoffgas, oder, auf Gewichtsverhältnisse berechnet, dass 100 Grm. dieses Kupfers 0;0006 Grm. Wasserstoffgas zu verschlucken vermögen. Lietzenmayer berichtet, dass die zur Stickstoffbestimmung benutzten, im Wasserstoffstrom reducirten Kupferspiralen pro Gramm Kupfer 0,06 bis 0,07 Mgrm. Wasserstoff zurückhalten. Da bei den Bestimmungen nach unserer Vorschrift nur Kupfermengen unter 0,5 Grm. vorkommen, so würde sich, wenn die höchste der angeführten Zahlen zu Grunde gelegt wird, der Fehler im Maximum auf 0,04 Mgrm. beziffern, eine Grösse, die gar nicht in Betracht kommen kann.

Es ist ferner der gewichtsanalytischen Kupfermethode öfters der Vorwurf gemacht worden, sie sei nicht genau, weil das ausgeschiedene Kupferoxydul sich in der Kalilauge allmählich wieder auflöse. Nun ist es zwar richtig, dass beim Zutritt der Luft eine Auflösung des Kupferoxyduls infolge von Oxydation mit der Zeit stattfindet, und es mag vielleicht bei Anwendung von Papierfiltern und bei sehr langsamem Filtriren das Resultat der Analyse dadurch merklich beeinflusst werden. Bei den Asbestfiltern lässt es sich indessen

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 393.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5, 43.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 306.

sehr leicht so einrichten, dass das Kupferoxydul immer von Flüssigkeit bedeckt, also vom Luftzutritt abgeschlossen ist, und sobald dies der Fall ist, hat man keine Wiederauflösung zu befürchten. Ich habe mich durch den Versuch davon überzeugt, dass man den Kupferoxydulniederschlag 15 Minuten in der alkalischen Flüssigkeit verweilen lassen kann, ohne dass derselbe eine nachweisbare Gewichtsabnahme erleidet.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls als metallisches Kupfer ist unbedingt dem bis vor Kurzem allgemein üblichen Verfahren vorzuziehen, nach welchem das Kupferoxydul entweder durch einfaches Glühen oder durch Behandlung mit Salpetersäure oxydirt und als Kupferoxyd gewogen wird. Man erhält hierbei häufig ungenaue Resultate, weil es sehr schwierig ist, eine vollständige Oxydation des Kupferoxyduls zu bewirken. Selbst bei anhaltendem Glühen im Sauerstoffstrom gelingt es, wie ich mich mehrfach habe überzeugen können, bei irgend erheblichen Mengen Kupferoxydul kaum, dasselbe ganz vollständig in Oxyd überzuführen. Wendet man zur Oxydation Salpetersäure an, so erleidet man leicht einen Verlust, einestheils durch Verspritzen, anderntheils nach Soxhlet[1]) durch die Eigenschaft des basisch salpetersauren Kupfers bei ca. 200° zu sublimiren.

Bei einigen der im nächsten Abschnitt vorkommenden Zuckerbestimmungen sind an Stelle der Asbestfiltrirröhrchen Papierfilter zur Anwendung gekommen. Dieselben wurden nach dem Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlag in einen schräg gestellten Platintiegel gebracht und bis zur vollständigen Veraschung geglüht. Das hierbei zum Theil in Kupferoxyd verwandelte Kupferoxydul wurde alsdann durch Einleiten eines trocknen Wasserstoffstromes (vermittelst eines Rose'schen Deckels) bei mässiger Glühhitze zu metallischem Kupfer reducirt und als solches gewogen. Da das Filtrirpapier beim Filtriren der kupferhaltigen Flüssigkeit eine kleine Menge Kupfer zurückhält, die sich durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen lässt, so musste bei den

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 222.

so gewonnenen Resultaten eine Correctur angebracht werden. Um die Menge des zurückgehaltenen Kupfers zu bestimmen, wurden fünf Controlfilter in derselben Weise wie bei der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung behandelt, alsdann verascht und im Wasserstoffstrome geglüht. Es ergab sich pro Filter an zurückgehaltenem Kupfer 2 Mgrm., welche bei den mit Benutzung von Papierfiltern ausgeführten Analysen von der Gesammtkupfermenge jedesmal in Abzug gebracht worden sind. Von der Anwendung der Papierfilter ist auch aus anderem Grunde abzurathen; sie sind nämlich häufig nicht dicht genug und lassen dann leicht etwas Kupferoxydul durchlaufen.

Schliesslich sei noch eine Beobachtung, welche Gratama[1]) gemacht haben will, angeführt, dass nämlich das Reductionsverhältniss auch eine Veränderung erfahre, wenn man mit verschiedenen Fehling'schen Lösungen, obgleich nach derselben Vorschrift bereitet, arbeitet, dass man mithin für jedes frisch bereitete Quantum Fehling'scher Lösung vor der Verwendung das Reductionsverhältniss bestimmen müsse. Bei den sehr zahlreichen Bestimmungen, welche ich ausgeführt habe, konnte ich indessen niemals eine solche Veränderung wahrnehmen. Es zeigte sich im Gegentheil bei Versuchen mit verschiedenen Lösungen, von denen die eine schon längere Zeit gestanden hatte, während die andere frisch bereitet war, eine sehr befriedigende Uebereinstimmung der erhaltenen Kupfermengen. Da Gratama bei Veröffentlichung seiner Arbeit vermuthlich noch keine Kenntniss von der Abhängigkeit des Reductionsverhältnisses vom relativen Kupferüberschuss hatte, so ist es wahrscheinlich, dass er nicht immer genau dieselben Verhältnisse zwischen Kupfer und Zucker eingehalten hat, und es lässt sich vielleicht hierdurch die von ihm gemachte Beobachtung erklären.

Hieran anschliessend möchte ich noch einige Versuche mit Invertzucker erwähnen, von dem man häufig annimmt, dass er die alkalische Kupferlösung in demselben Verhält-

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1878, S. 155.

niss reducire wie die Dextrose.[1]) Vielleicht sind die Versuche geeignet, die Meinungsverschiedenheit über diesen Gegenstand zu erklären.

Um zur Bereitung der Invertzuckerlösung einen chemisch reinen Rohrzucker herzustellen, wurde beste Raffinade des Handels nach Landolt's Verfahren[2]) umkrystallisirt und das umkrystallisirte Product längere Zeit bei 100° getrocknet und schliesslich mehrere Tage im Vacuum stehen gelassen. Von diesem Zucker wurden 9,5 Grm., entsprechend 10 Grm. Invertzucker, in 100 Ccm. Wasser gelöst, mit 10 Ccm. Salzsäure von 1,128 spec. Gew. versetzt und im Wasserbade bis auf ca. 80° erhitzt. Die invertirte Zuckerlösung wurde mit einer titrirten Lösung von Kaliumcarbonat nahezu vollständig neutralisirt und auf 1 Liter aufgefüllt.

Lässt man 25 Ccm. dieser Lösung, enthaltend 0,2500 Grm. Invertzucker, unter den mehrfach genannten Bedingungen auf 60 Ccm. der alkalischen Kupferflüssigkeit einwirken, so erhält man auffallender Weise viel weniger Kupfer, als nach der Annahme, dass das Reductionsvermögen des Invertzuckers eben so gross ist wie das der Dextrose, erwartet werden müsste. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4455 Grm. Cu.

2) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4465 Grm. Cu.

3) 25 Ccm. Invertzuckerlösung = 0,2500 Grm. Invertzucker gaben 0,4490 Grm. Cu.

0,2500 Grm. Dextrose liefern aber unter denselben Verhältnissen 0,4630 Grm. Kupfer. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass der Invertzucker eine schwächer reducirende

[1]) Gegen alkalische Jodquecksilberlösung verhält sich nach Sachsse der Invertzucker anders als die Dextrose. Während 40 Ccm. der nach Vorschrift bereiteten alkalischen Jodquecksilberlösung durch 0,1342 Grm. Dextrose reducirt werden, sind nur 0,1072 Grm. Invertzucker nöthig, um die gleiche Menge Quecksilberlösung zu reduciren.

[2]) 2 Theile Zucker werden unter Erwärmen in 1 Theil Wasser gelöst, mit 4 Theilen Alkohol versetzt und der Krystallisation überlassen.

Wirkung ausübt als die Dextrose. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ursache des scheinbar geringeren Reductionsvermögens ist in einer unvollkommenen Reduction zu suchen. Während ein einmaliges Aufkochen der Dextroselösung mit der alkalischen Kupferflüssigkeit hinreicht, um die Reduction zu bewirken[1]), ist es nöthig, die Invertzuckerlösung längere Zeit mit der Kupferlösung zu kochen, um eine vollständige Reduction herbeizuführen. In der nachstehenden Tabelle ist eine Anzahl von Versuchen zusammengestellt, aus welchen ersichtlich ist, wie mit der Dauer des Kochens die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls, resp. des daraus erhaltenen Kupfers allmählich wächst.

Dauer des Kochens.	Invertzuckerlösung.	Invertzucker.	Reducirtes Kupfer.
Einmal aufgekocht.	25 Ccm.	0,2500 Grm.	0,4455 Grm.
" "	"	"	0,4465 "
" "	"	"	0,4490 "
2 Minuten gekocht.	"	"	0,4510 "
4 "	"	"	0,4535 "
8 "	"	"	0,4565 "
10 "	"	"	0,4575 "
16 "	"	"	0,4585 "
24 "	"	"	0,4615 "
32 "	"	"	0,4630 "

Es ist also nöthig, die 1proc. Invertzuckerlösung circa $^1/_2$ Stunde mit der alkalischen Kupferflüssigkeit zu kochen, um dieselbe Menge Kupfer zu erhalten, welche die 1proc.

[1]) Ein einmaliges Aufkochen der Dextroselösung mit der alkalischen Kupferflüssigkeit ist vollkommen genügend, denn bei längerem Kochen werden nur noch Spuren von Kupferoxydul abgeschieden. Als z. B. bei einem mit 1proc. Dextroselösung genau nach der Vorschrift ausgeführten Versuche nach dem Abfiltriren des Kupferoxyduls das Filtrat noch eine halbe Stunde lang gekocht wurde, schied sich nur eine sehr geringe Menge Kupferoxydul (entspr. 1,5 Mgrm. Kupfer) noch ab, welche wohl eher einer, durch das lange Kochen hervorgerufenen, geringen Selbstreduction der alkalischen Kupferlösung, als einer nachträglichen Einwirkung der Dextrose zuzuschreiben ist.

Dextroselösung liefert. Es ist ferner ersichtlich, dass man je nach der Dauer des Kochens ein verschiedenes Reductionsvermögen für den Invertzucker finden muss. Hierdurch erklärt es sich auch, weshalb Meissl[1]), welcher vergleichende Versuche über das Reductionsvermögen von Invertzucker und Dextrose anstellte, für den ersteren ein erheblich geringeres Reductionsvermögen angiebt. Er arbeitete nämlich nach dem S. 53 besprochenen Soxhlet'schen Titrirverfahren, wobei natürlich die Zuckerlösung nur sehr kurze Zeit mit der siedenden Fehling'schen Lösung in Berührung ist. Nach ihm reduciren 0,5 Grm. Invertzucker in 1proc. Lösung 101,4 Ccm. unverdünnte Fehling'sche Lösung und 0,5 Grm. Dextrose unter gleichen Verhältnissen 105,4 Ccm. Fehling'sche Lösung.[2]) Meissl hat auch in ähnlicher Weise, wie es von Märcker und von mir für die Dextrose geschehen ist, für den Invertzucker eine Gleichung aufgestellt, aus welcher man bei Anwendung des gewichtsanalytischen Verfahrens durch Einsetzen der gefundenen Kupfermenge die entsprechende Invertzuckermenge berechnen kann. Er schreibt hierbei vor, die Zuckerlösung 2 Minuten mit der Fehling'schen Lösung zu kochen. Es erhellt aus dem Vorhergehenden, dass bei dieser kurzen Dauer des Kochens keine vollständige Reduction erreicht werden kann. Deshalb ist jedoch die Methode keineswegs zu verwerfen; sie wird gewiss brauchbare Resultate liefern, wenn bei dem Kochen die vorgeschriebene Zeit immer genau eingehalten wird.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass vielleicht das in der Invertzuckerlösung vorhandene Chlorkalium (entstanden durch Neutralisation der Salzsäure mit Kaliumcarbonat) die Ursache der eigenthümlichen Verzögerung der Reduction sei, unternahm ich einen Versuch mit einer Dextroselösung, zu welcher eben so viel Chlorkalium zugesetzt war, wie die zu den obigen Bestimmungen verwendete Invertzuckerlösung

[1]) Zeitschr. d. Ver. für d. Rübenz.-Industrie d. deutsch. Reiches, 1879, S. 1034.

[2]) Bereitet nach Soxhlet's Vorschrift in diesem Journ. **21**, 228.

enthielt. Ich liess 25 Ccm. Dextroselösung, enthaltend 0,2500 Grm. Dextrose und 0,1300 Grm. Chlorkalium auf 60 Ccm. der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten alkalischen Kupferlösung unter einmaligem Aufkochen einwirken und erhielt 0,4625 Grm. Kupfer. Dies entspricht nach der Tabelle 0,2496 Grm. Dextrose. Es geht daraus hervor, dass das Chlorkalium nicht störend, resp. verzögernd auf die Reduction eingewirkt hat, und es muss daher nothwendiger Weise die Verzögerung der Reduction der im Invertzucker vorhandenen Lävulose zugeschrieben werden.

Diese Eigenschaft kommt übrigens durchaus nicht der Lävulose allein zu. Es ist bereits von Soxhlet[1]) und von Rodewald und Tollens[2]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei Milchzuckerbestimmungen ein längeres Kochen erforderlich ist, um eine vollständige Reduction zu bewirken. Rodewald und Tollens halten ein 4 Minuten langes Kochen für ausreichend, während nach Soxhlet 6 Minuten lang gekocht werden soll. Ich habe mich gleichfalls mit dem Reductionsvermögen des Milchzuckers beschäftigt und will an dieser Stelle nur bemerken, dass ich die von Soxhlet und von Rodewald und Tollens gemachte Beobachtung bestätigt gefunden habe.

Es sei mir gestattet, hier noch eines Versuches über die reducirende Wirkung der Lactose Erwähnung zu thun, zu welchem ich durch die mannichfachen Analogieen, welche bei der Inversion des Rohrzuckers und bei der Spaltung des Milchzuckers beobachtet werden, veranlasst wurde. Ich vermuthete, dass die Lactose, welche bei der Spaltung des Milchzuckers neben Dextrose entsteht, ebenso wie die Lävulose die Eigenschaft der verzögerten Reduction zeigen werde. Die Vermuthung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt. Es scheint, dass die Lactose ebenso viel Kupferoxyd zu reduciren vermag wie die Dextrose, vorausgesetzt, dass das Kochen lange genug fortgesetzt wird. Bei einmaligem Aufkochen und Einhaltung aller sonstigen Be-

[1]) Chem. Centralbl. 1878, S. 236.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 2076.

dingungen ergaben nämlich 0,2500 Grm. Lactose in 1proc. Lösung im Mittel 0,4365 Grm. Kupfer, bei halbstündigem Kochen dagegen 0,4495 Grm. Kupfer. Die letztere Zahl kommt der Kupfermenge, welche unter denselben Verhältnissen von Dextrose geliefert wird (0,4630 Grm.), ziemlich nahe, und es ist wahrscheinlich, dass sie sich bei längerem Kochen derselben noch mehr nähern wird. Die mitgetheilte Beobachtung widerspricht allerdings der Angabe von Fudakowsky[1]), nach welcher das Reductionsvermögen der Lactose (von ihm Galactose genannt) nur $^4/_5$ so gross sein soll wie das der Dextrose.

Einfluss des Dextrins auf die Resultate der Zuckerbestimmungen.

Da bei den Verzuckerungsversuchen der Stärke in vielen Fällen erhebliche Mengen von Dextrin neben dem Zucker vorhanden sind, so war es mir von Interesse, das Dextrin auf sein Verhalten gegen alkalische Kupferlösung zu prüfen. Wenn man die zahlreichen, hierauf bezüglichen Angaben, welche sich in der Literatur vorfinden, mit einander vergleicht, so ist es schwer, sich daraus ein richtiges Urtheil zu bilden. Es finden sich bei den verschiedenen Forschern die widersprechendsten Ansichten über die reducirende Wirkung des Dextrins. Die einen schreiben dem Dextrin selbst ein grösseres oder geringeres Reductionsvermögen zu, während die anderen diese Eigenschaft durch einen geringen Zuckergehalt erklären wollen und dem reinen Dextrin jedes Reductionsvermögen absprechen.

Zuerst hat Trommer[2]) (1841) die Fähigkeit des Dextrins, Kupferlösung zu reduciren, beobachtet. Dem widerspricht jedoch Fürstenberg[3]) (1844), welcher mit der bestimmten Behauptung hervortritt, dass dasselbe nicht reducire. Mulder[4]) (1858) spricht von 3 Dextrinen, welche

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1069.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **39**, 360.
[3]) Das. **52**, 417.
[4]) Mulder, „Chemie des Bieres", 1858.

sämmtlich bei längerem Erhitzen mit Fehling'scher Lösung Kupferoxyd reducirten. Aehnliches berichtet Delffs[1]) (1860) von seinem Amylogen (erhalten durch Zerreiben der Stärke mit kaltem Wasser). 1863 giebt Kemper[2]) an, dass concentrirte Dextrinlösungen Kupferoxyd reduciren, dagegen verdünnte nicht. 1865 berichtet Musculus[3]), dass das von ihm dargestellte wahre Dextrin nicht reducire. Rumpf und Heinzerling[4]) (1870) haben käufliche Dextrine untersucht und gefunden, dass dieselben Fehling'sche Lösung reducirten, und zwar um so stärker, je länger sie kochten. Brücke[5]) (1872) theilt mit, dass die Dextrine, welche er erhielt, keine reducirende Wirkung besassen. O'Sullivan[6]) (1876) ist wieder entgegengesetzter Meinung. Nach ihm wird reines Dextrin, allerdings nur in sehr geringem Maasse, von Fehling'scher Lösung angegriffen. Ausführlichere Versuche sind von W. Nägeli[7]) (1874) angestellt worden. Derselbe prüfte 3 verschiedene, von ihm dargestellte Dextrine und fand, dass je 100 Theile dieser Dextrine ebenso viel Kupferoxyd reducirten wie 6,85, 5,18 und 13,9 Theile Traubenzucker. Es ist aber zu berücksichtigen, dass Nägeli die Bestimmungen nach dem Fehling'schen Titrirverfahren ausführte, dass mithin das Dextrin längere Zeit mit der kochenden Fehling'schen Lösung in Berührung war. Märcker[8]) kommt im Verlauf einer Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke zu dem Schluss, dass das Dextrin als solches die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. In einer neueren Arbeit constatiren Musculus und Gruber[9]) (1878) ein Reductionsvermögen

---

[1]) Pogg. Ann. **109,** 648.

[2]) Arch. Pharm. **115,** 250.

[3]) Ann. chim. phys. [4] **6,** 177.

[4]) Zeitschr. anal. Chem. **9,** 358.

[5]) Sitzungsber. Wien. Acad. **65,** 3. Abth.

[6]) Journ. Chem. Society, August 1876.

[7]) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe etc., 1874.

[8]) Märcker, Unters. auf d. Geb. d. Agriculturchem. u. Spiritusfabr. etc.. 1877, S. 292.

[9]) Compt. rend. **86,** 1459.

der Dextrine. Sie geben hierfür folgende Zahlen (das Reductionsvermögen des Traubenzuckers = 100 gesetzt). 1) Lösliches Stärkemehl (amidon soluble): Reductionsvermögen = 6; 2) Achroodextrin α: Reductionsvermögen = 12; 3) Achroodextrin β: Reductionsvermögen = 12; 4) Achroodextrin γ: Reductionsvermögen = 28. In der neuesten, über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeit von Herzfeld[1]) (1879) werden Versuche angeführt, welche es allerdings sehr wahrscheinlich machen, dass in der That den Dextrinen die Eigenschaft zukommt, Fehling'sche Lösung in geringem Grade zu reduciren. Diese Eigenschaft soll ihnen jedoch nach Herzfeld erst durch einen Bestandtheil der Fehling'schen Lösung, nämlich durch das Alkali, ertheilt werden. Er schliesst dies daraus, dass seine Dextrine auf eine neutrale Kupferlösung (Auflösung von basisch kohlensaurem Kupfer in Seignettesalzlösung) vollständig wirkungslos blieben, während sie die alkalische Kupferlösung reducirten. Um das Reductionsvermögen seines Erythro- und Achroodextrins zu bestimmen, behandelte er sie mit Fehling'scher Lösung unter Einhaltung der Bedingungen, wie sie die von Märcker[2]) angegebene Methode der Traubenzuckerbestimmung vorschreibt (das Flüssigkeitsgemisch verbleibt hiernach 20 Minuten im siedenden Wasserbade). Er fand, dass 100 Theile Erythrodextrin ebenso stark reducirend wirkten, wie 2,51 Theile Traubenzucker und 100 Theile Achroodextrin wie 2,98 Theile Traubenzucker. Der Unterschied in dem Reductionsvermögen beider Dextrine wäre demnach sehr gering. Zum Beweis ihrer Reinheit führt Herzfeld an, dass sie nach viermaligem Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol keine Abnahme des Reductionsvermögens zeigten, und dass ihre Acetylverbindungen, welche in heissem Wasser ganz unlöslich sind, an dasselbe keine Spur von Acetylmaltose (löslich in warmem Wasser) abgaben.

Unter Berücksichtigung aller dieser Versuche möchte ich doch die Annahme für geboten erachten, dass die Dex-

[1]) Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 1879, No. 10 u. 11.

[2]) Chem. Centralbl. 1878, S. 584.

trine ein geringes Reductionsvermögen besitzen, welches sich mit der Dauer des Kochens vergrössert. Die Resultate der im weiteren Verlaufe dieser Arbeit vorkommenden Zuckerbestimmungen neben Dextrin werden hierdurch aber nur wenig beeinflusst, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Ich bestimmte das Reductionsvermögen eines Erythrodextrins[1]), welches Herr Prof. Märcker so gütig war, mir zur Verfügung zu stellen. Es ist dasselbe Erythrodextrin, mit welchem Herzfeld seine Reductionsversuche angestellt hat, und dessen Reinheit durch die oben angeführten Beweise dargethan ist. Ich liess nun das Erythrodextrin unter genauer Einhaltung unserer Versuchsbedingungen (einmaliges Aufkochen etc.) auf die alkalische Kupferflüssigkeit einwirken, und es ergab sich als Resultat von zwei übereinstimmenden Versuchen, dass 100 Theile Erythrodextrin dieselbe reducirende Wirkung besassen wie 1,3 Theile Traubenzucker. Es ist also, wie vorauszusehen war, das Reductionsvermögen des Erythrodextrins, nach diesem Verfahren bestimmt, wesentlich geringer, als wie es von Herzfeld nach Märcker's Methode bestimmt wurde. Was das Achroodextrin betrifft, so ist dessen reducirende Wirkung der des Erythrodextrins

[1]) Bezüglich der Darstellung dieses Dextrins ist Folgendes zu bemerken. 500 Grm. Stärke, mit Wasser von 30° zu einem Brei angerührt, werden unter stetem Umrühren in ca. 4 Liter siedendes Wasser eingetragen. Man erhält so einen gleichmässigen Kleister, welcher auf 70° abgekühlt wird. Zu demselben setzt man einen Malzauszug, bereitet durch Extrahiren von 150 Grm. Darrmalz mit $^3/_4$ Liter Wasser bei 30°, Abfiltriren, Erhitzen auf 70° und abermaliges Filtriren. Man erhält das Gemisch bei etwa 70° und trägt Sorge, dass die Temperatur 80° keinesfalls überschreitet. Sobald bei der Jodreaction die violette Färbung verschwunden ist, und eine rein rothbraune Färbung eintritt, wird die Diastase getödtet, indem man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Die resultirende Lösung wird zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und das Erythrodextrin durch Behandeln mit Alkohol ausgefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol wird es gereinigt. Schliesslich ist noch zu beachten, dass im letzten Stadium der Reinigung die Auflösung in kaltem Wasser zu geschehen hat, und dass beim Trocknen eine Temperatur unter 65° einzuhalten ist, um die etwaige Bildung von Spuren von Zucker zu vermeiden.

nahezu gleich. Es ist nun allerdings zu berücksichtigen, dass die in Rede stehenden Dextrine durch Einwirkung von Diastase entstanden sind, und es ist vielleicht nicht ganz richtig, wenn man für die mittelst Schwefelsäure erzeugten Dextrine dieselben Eigenschaften voraussetzt, wie für die ersteren. Es wäre ja denkbar, dass z. B. das durch Diastase erzeugte Erythrodextrin sich anders verhält, als das durch Schwefelsäure erhaltene, ebenso wie die bei diesen Methoden als Endproducte resultirenden Zuckerarten verschieden sind. Bis jetzt aber hat ein solches verschiedenes Verhalten mit Sicherheit nicht festgestellt werden können. Musculus beschreibt zwar mittelst Schwefelsäure dargestellte Dextrine von einem auffallend hohen Reductionsvermögen, indessen ist aus seinen Angaben nicht ersichtlich, in welcher Weise dasselbe bestimmt wurde. Er sagt selbst, dass die dafür angegebenen Zahlen nicht genau sind, weil es unmöglich sei, die verschiedenen Dextrine in absoluter Reinheit herzustellen.

Ich glaube sonach die Resultate der in den folgenden Versuchsreihen bei Gegenwart von Dextrin ausgeführten Zuckerbestimmungen als sehr annähernde bezeichnen zu dürfen und als wohl geeignet, um den Verlauf der Verzuckerung zu verfolgen.

Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen.

Das ausserordentlich interessante chemische Verhalten der Stärke hat schon frühzeitig die Chemiker veranlasst, dieselbe in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen. Nachdem Kirchhoff in St. Petersburg zu Anfang dieses Jahrhunderts (1811) die Entdeckung gemacht hatte, dass die Stärke durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt werde, war es hauptsächlich diese Reaction, welche viele Chemiker beschäftigte. Mit welch' grossem Interesse diese Versuche aufgenommen und bis auf heute fortgeführt worden sind, ergiebt sich aus einer Notiz von Brown und Heron[1]), nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 165.

denen über diesen Gegenstand und über das sonstige chemische und physikalische Verhalten der Stärke nicht weniger als ca. 400 Arbeiten in der chemischen Literatur zu finden sind.

Wenn ich es nun dennoch unternehme, die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Stärke von Neuem zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen, so geschieht dies hauptsächlich deshalb, weil von der Einwirkung bei Temperaturen über 100° ein besonders günstiger und schneller Verlauf der Verzuckerung zu erwarten ist. Es ist für die Praxis von Wesenheit, die Verzuckerung so viel als möglich zu beschleunigen, weil bei längerem Erhitzen unter Braunfärbung sich humusartige Zersetzungsproducte bilden, welche mit der Verlängerung der Einwirkungsdauer zunehmen und die Güte des resultirenden Traubenzuckers sehr beeinträchtigen. Eine Beschleunigung der Verzuckerung lässt sich bis zu einem gewissen Grade dadurch erzielen, dass man die zu verwendende Säure concentrirter nimmt. Allein auch hierbei ist sehr bald eine Grenze erreicht, welche nicht überschritten werden darf. So ist es nicht räthlich, eine Säure anzuwenden, welche mehr als 2 pCt. H_2SO_4 enthält, weil sonst gleichfalls gefärbte Zersetzungsproducte auftreten. Man benutzt in der Stärkezuckerfabrikation meist eine 1—2proc. Säure und pflegt die Dauer des Kochens nicht über 6 Stunden auszudehnen. Diese Einwirkungsdauer ist jedoch keineswegs hinreichend, um eine vollständige Verzuckerung zu bewirken. Zum Beweise hierfür sei auf die Eingangs mitgetheilten Analysen der käuflichen Stärkezuckersorten verwiesen, aus denen hervorgeht, dass der Stärkezucker des Handels nur etwa 65 pCt. reinen Traubenzucker im Durchschnitt enthält. Da die angegebene Concentration und Einwirkungsdauer nicht viel überschritten werden darf, ohne dem Producte zu schaden, so ist überhaupt nicht zu erwarten, dass nach dem bisher üblichen Verfahren jemals ein reines Präparat hergestellt werden wird. Es hat sich nun aber gezeigt, dass sich bei Anwendung von Druck, resp. von Temperaturen über Siedehitze, schon bei verhältnissmässig kurzer Einwirkungsdauer eine ziemlich vollständige Verzuckerung

erreichen lässt, und es ist der Zweck der folgenden Versuche, nachzuweisen, wie hierbei durch die Erhöhung der Temperatur und der Concentration der Säure und durch Verlängerung der Einwirkungsdauer die Verzuckerung befördert wird.

Zu den Untersuchungen wurde die gewöhnliche, käufliche Kartoffelstärke benutzt. Da die bei den Verzuckerungsversuchen resultirenden Zuckermengen mit den angewandten Stärkemengen verglichen werden sollten, so musste zunächst eine Analyse dieser Stärke vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde der Aschengehalt, der Gehalt an reinem Stärkemehl und der bei der Verzuckerung ungelöst bleibende, grösstentheils aus Zellmembranen bestehende Rückstand ermittelt. Die Bestimmung der Asche geschah in der Weise, dass eine grössere Portion lufttrockne Stärke in einer Platinschale vorsichtig verkohlt und dann in der Muffel bis zur vollständigen Veraschung geglüht wurde. Die Veraschung der kleineren Stärkeportionen fand im Platintiegel über dem Gebläse statt. Gleichzeitig mit der zur Analyse abgewogenen Menge lufttrockner Stärke wurde eine andere Probe abgewogen, in welcher der Wassergehalt bestimmt wurde. Das Resultat wurde schliesslich auf wasserfreie Substanz berechnet.

Aschenbestimmung. I. 63,35 Grm. lufttr. Stärke = 52,64 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,49 Grm. Asche = 0,9 pCt.

II. 3,3740 Grm. lufttr. Stärke = 2,8038 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0240 Grm. Asche = 0,9 pCt.

III. 5,1145 Grm. lufttr. Stärke = 4,3269 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0385 Grm. Asche = 0,9 pCt.

IV. 3,0480 Grm. lufttr. Stärke = 2,5786 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0240 Grm. Asche = 0,9 pCt.

Zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes wurde eine abgewogene Menge lufttrockne Stärke nach dem gleich zu beschreibenden Verfahren verzuckert und der nach beendigter Einwirkung verbleibende Rückstand in einem Asbestfiltrirröhrchen gesammelt. Die Resultate beziehen sich auf wasserfreie Substanz.

Bestimmung des unlöslichen Rückstandes. I. 2,4875 Grm. lufttr. Stärke = 2,0572 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0055 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,3 pCt.

II. 3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Substanz gaben 0,0075 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,3 pCt.

Das Stärkemehl des Handels ist ein ziemlich reines Product. Man wird daher kaum einen Fehler begehen, wenn man das nach Abzug der Asche nnd des unlöslichen Rückstandes Uebrigbleibende, nachdem man sich von der Abwesenheit stickstoffhaltiger Substanzen überzeugt hat, als reines Stärkemehl anspricht. Ich zog es jedoch vor, den Gehalt der in Rede stehenden Kartoffelstärke an reinem Stärkemehl direct zu bestimmen, und bediente mich hierzu der von Sachsse[1]) angegebenen Verzuckerungsmethode. In etwas wich ich von Sachsse's Vorschrift ab, indem ich nämlich nicht wasserfreie, sondern lufttrockne Stärke zur Analyse verwendete und in einer gleichzeitig genommenen Probe den Wassergehalt ermittelte. Bei der ausserordentlich grossen Neigung der wasserfreien Stärke, Feuchtigkeit anzuziehen, muss durchaus davon abgerathen werden, mit der wasserfreien Substanz zu operiren. Als Verzuckerungsflüssigkeit schreibt Sachsse eine Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 vor. Die Analyse wird nun folgendermaassen ausgeführt. Ungefähr 3 Grm. lufttrockne Stärke werden in einen Kolben gespült und mit etwa 200 Ccm. Wasser und mit 20 Ccm. Salzsäure versetzt. Der Kolben wird in ein siedendes Wasserbad gebracht und 3 Stunden lang darin erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Verzuckerung beendet. Die resultirende Zuckerlösung ist etwas getrübt durch den darin suspendirten unlöslichen Rückstand, dessen Bestimmung schon im Vorhergehenden besprochen wurde. Die Flüssigkeit wird nun mit Kalilauge fast vollständig neutralisirt (ein Alkalischwerden ist zu vermeiden) und zu einem gewissen Volum, z. B. zu 500 Ccm., aufgefüllt. Von dieser ca. $^1/_2$proc. Zuckerlösung wurden, nachdem sie filtrirt war, je 25 Ccm. unter Befolgung der im ersten Abschnitt beschriebenen Methode zur Zuckerbestimmung entnommen und der gefundene

[1]) Chem. Centralbl. 1877, S. 732.

Zucker auf Stärke umgerechnet. (100 Theile $C_6H_{12}O_6$ = 90 Theile $C_6H_{10}O_5$).

Bei der Ermittelung des Wassergehaltes begegnet man einigen Schwierigkeiten. Die gewöhnliche Art des Trocknens bei 100 bis 110° im Luftbade ist nicht ausreichend, um alles Wasser zu entfernen; bei weiterem Erhitzen auf höhere Temperatur geht noch Wasser weg. Ich führte deshalb die Wasserbestimmungen so aus, dass ich die lufttrockne Stärke in Liebig'schen Röhren im Wasserstoffstrome entweder bei 115 bis 120° im Luftbad oder bei 114° im Chlorammoniumbad bis zum constanten Gewicht erhitzte.[1]) Vor jeder Wägung wurde der Wasserstoff durch trockne Luft verdrängt. Bei vergleichenden Trockenbestimmungen nach der gewöhnlichen Methode und nach der eben beschriebenen ergab sich, dass im letzteren Falle ungefähr 1 pCt. Trockensubstanz weniger als im ersteren gefunden wird. Eine ähnliche Beobachtung machte auch Maschke.[2]) Als er 5 Grm. Stärkemehl 2 Tage bei 100° trocknete und nachher noch 1 Stunde bei 150° erhitzte, erhielt er noch eine Gewichtsabnahme von 1 pCt.

Die Stärkebestimmungen ergaben folgende Resultate (zur besseren Uebersicht sind die Trockenbestimmungen beigefügt worden).

Stärkebestimmung: I. (7,2010 Grm. lufttr. Stärke = 5,9630 Grm. wasserfr. Substanz = 82,8 pCt. wasserfr.) 3,8105 Grm. lufttr. Stärke = 3,1551 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 500 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon gaben 0,3305 Grm. Kupfer = 0,1734 Grm. Zucker = 0,1561 Grm. Stärke = 98,9 pCt.

II. (5,4755 Grm. lufttr. Stärke = 4,5285 Grm. wasserfr. Substanz = 82,7 pCt. wasserfr.) 3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 500 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon ergaben 0,2785 Grm. Kupfer = 0,1447 Grm. Zucker = 0,1302 Grm. Stärke = 98,4 pCt.

III. (12,4340 Grm. lufttr. Stärke = 10,3400 Grm. wasserfr. Substanz = 83,2 pCt. wasserfr.) 2,9250 Grm. lufttr. Stärke = 2,4336 Grm. wasserfr. Substanz verzuckert und zu 400 Ccm. aufgefüllt. 25 Ccm. hiervon gaben 0,3185 Grm. Kupfer = 0,1667 Grm. Zucker = 0,1500 Grm. Stärke = 98,6 pCt.

---

[1]) Abbildung eines hierzu geeigneten Apparates s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem. 3. Aufl., 7, 1755.

[2]) Dies. Journ. **61**, 1.

Es wurde sonach in der von mir verwendeten Kartoffelstärke im Mittel 98,6 pCt. reines Stärkemehl gefunden. Zieht man den Aschengehalt und den unlöslichen Rückstand mit in Betracht, so ergiebt sich als Zusammensetzung dieser Stärke im wasserfreien Zustande:

Reines Stärkemehl	98,6 pCt.
Asche	0,9 „
Unlöslicher Rückstand	0,3 „
	99,8

Ich habe nun 3 Versuchsreihen ausgeführt, indem ich die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäuren von verschiedener Concentration bei 100°, bei 108° und bei 114° untersuchte. Die in jeder Versuchsreihe zur Verwendung gelangten Säuren waren 0,1procentig, 0,2procentig, 0,5procentig und 1procentig. Sie waren nach Gewichtsprocenten hergestellt. Es wurde also z. B. 1 Kg. der 1procentigen Säure durch Vermischen von 10 Grm. concentrirter, chemisch reiner Schwefelsäure mit 990 Grm. destillirtem Wasser bereitet.

Die Einwirkung wurde in Lintner'schen Druckflaschen[1]) von etwa 100 Ccm. Capacität vorgenommen. Dieselben sind aus sehr starkem, gut gekühlten Glase hergestellt und können durch eine abgeschliffene Glasplatte, welche auf den ebenfalls abgeschliffenen Rand des Flaschenhalses passt, verschlossen werden. Um einen möglichst dichten Verschluss zu erzielen, wird zwischen den abgeschliffenen Rand und die Glasplatte ein Kautschuckscheibchen eingefügt. Wenn die Flasche beschickt ist, wird sie in ein messingenes Gestell gesetzt, welches gestattet, durch Anziehen einer Schraube die Verschlussplatte beliebig fest gegen den Flaschenrand anzudrücken. Bei jedem Versuche wurde eine genau abgewogene, ungefähr 10 Grm. wasserfreier Stärke entsprechende Menge lufttrockne Stärke in die Druckflasche gebracht und und mit genau 50 Ccm. der verdünnten Säure übergossen. Die Flasche wurde dann in der vorstehend beschriebenen Weise verschlossen und bei der betreffenden Temperatur

[1]) Abbildung s. Muspratt's theor. prakt. u. anal. Chem. 3. Aufl., 6, 792.

erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wurde der Inhalt in eine Literflasche gespült, behufs Neutralisation mit einem Ueberschuss von Bariumcarbonat versetzt und die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt. Alsdann wurde die Lösung schnell durch ein grosses Faltenfilter filtrirt und von dem Filtrat ein aliquoter Theil, und zwar jedesmal 25 Ccm., zur Zuckerbestimmung genommen. Die Zuckerbestimmungen sind alle unter Einhaltung der bekannten Versuchsbedingungen und mit Benutzung der Tabelle S. 63 ausgeführt worden.

Ausser der Bestimmung des gebildeten Zuckerquantums hat man noch zwei charakteristische Reactionen, welche einen gewissen Aufschluss über den Stand der Umwandlung zu geben vermögen, nämlich die Jodreaction und die Alkoholreaction. Beide Reactionen sind mit derselben Flüssigkeit, von welcher die Proben zur Zuckerbestimmung entnommen wurden, in den meisten Fällen ausgeführt worden, und es ist das Ergebniss derselben dem betreffenden Versuch beigefügt worden. Die Jodreaction ist namentlich geeignet, die Dextrinbildung zu verfolgen. Während die unveränderte Stärke und ihre Modification, die sog. lösliche Stärke, von Jod rein blau und bei Gegenwart von Erythrodextrin violett gefärbt werden, zeigt das Erythrodextrin für sich auf Zusatz von Jod eine rothe bis rothbraune Färbung, deren Verschwinden die Abwesenheit des Erythrodextrins, resp. dessen Umwandlung in Achroodextrin erkennen lässt. Die Alkoholreaction ist weniger charakteristisch. Sie besteht in einer Fällung oder Trübung, welche auf Zusatz von Alkohol zu der dextrinhaltigen Flüssigkeit erscheint und das Vorhandensein von in Alkohol unlöslichen Dextrinen angiebt. Bisweilen entsteht an der Berührungsstelle der wässrigen und der alkoholischen Flüssigkeitsschicht eine Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet. In einem solchen Falle wird die Alkoholreaction als nicht eingetreten bezeichnet werden. Es muss noch bemerkt werden, dass zur Beobachtung der Reaction die zu prüfende Flüssigkeit immer mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt wurde. — Ich gehe nun zur Beschreibung der bei einer Temperatur von 100° unternommenen Versuche über.

Einwirkung bei 100°.

Die Erhitzung der Druckflaschen wurde im siedenden Wasserbade bewirkt. Die Flaschen mussten jedoch, um ein Zerspringen zu verhüten, kalt angesetzt werden, und es dauerte alsdann ca. 30 Minuten, bis die Siedetemperatur erreicht war. Erst von diesem Zeitpunkt an wurde die Einwirkungsdauer gerechnet. Während der 30 Minuten, welche vom Ansetzen der Flaschen bis zum Beginn des Kochens vergingen, ist die Einwirkung übrigens so gering, dass sie unbedenklich vernachlässigt werden kann. Zu jedem Versuche wurde, um eine sichere Vergleichung der Versuchsresultate zu ermöglichen, ungefähr dieselbe Menge lufttrockne Stärke genommen, und zwar wurde, wie schon erwähnt, das Quantum so gewählt, dass es sehr annähernd 10 Grm. wasserfreier Stärke entsprach. Die letztere enthält nach dem Ergebniss der Analyse nur 98,6 pCt. reine Stärke; es ist deshalb die in jedem einzelnen Versuche zur Anwendung gekommene Menge wasserfreie Stärke noch auf reine Stärke umgerechnet worden, so dass das Versuchsresultat angiebt, wie viel Procent der angewandten wasserfreien und reinen Stärke verzuckert worden sind. Mithin müsste bei einer vollständigen Umwandlung ein Versuchsresultat von 100 pCt. erhalten werden. Zur Controle wurde in der Regel neben jedem Versuch ein Parallelversuch unter gleichen Bedingungen ausgeführt.

Die Versuche sind in den nachstehenden Tabellen derartig angeordnet, dass in den Rubriken 2 bis 5 die angewandten Mengen lufttrockner Stärke, umgerechnet auf wasserfreie und auf reine Stärke, und die Einwirkungsdauer angegeben sind. In den drei folgenden Rubriken finden sich die bei den Zuckerbestimmungen erhaltenen Kupfermengen, umgerechnet auf Traubenzucker und auf Stärke. Die Resultate der Zuckerbestimmungen geben den Zuckergehalt in 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgefüllten Reactionsproductes an, und es muss deshalb, um die ganze Stärkemenge, welche verzuckert ist, zu bestimmen, die in Rubrik 8 angegebene Stärkemenge mit 40 multiplicirt werden. Die hierdurch erhaltene Zahl

ist nicht mit in die Tabelle aufgenommen, sondern es ist in der folgenden Rubrik (9) sofort die daraus nach Procenten berechnete Menge der verzuckerten Stärke eingetragen worden. Aus den procentischen Resultaten der Parallelversuche ist schliesslich das Mittel gezogen und als eigentliches Versuchsresultat in Rubrik 10 angeführt worden.

Tabelle I.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 100°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	10,9500	8,8914	8,7669	1	Spur	—	—	—	Spur	blau	Trübung
	10,8835	8,8374	8,7102	1	„	—	—	—			
2	11,0360	8,9612	8,8357	2	0,0115	0,0069	0,0062	2,8	2,7	„	„
	10,9550	8,8955	8,7709	2	0,0100	0,0061	0,0055	2,5			
3	11,2120	9,1041	8,9767	4	0,0285	0,0153	0,0138	6,1	6,4	„	„
	11,1305	9,0380	8,9114	4	0,0305	0,0163	0,0147	6,6			
4	11,0150	8,9442	8,8190	6	0,0420	0,0219	0,0197	8,9	8,7	violett	„
	10,9890	8,9231	8,7981	6	0,0400	0,0209	0,0188	8,5			
5	11,2590	9,1423	9,0143	12	0,0810	0,0413	0,0372	16,5	16,8	roth	„
	11,0565	8,9779	8,8522	12	0,0825	0,0421	0,0379	17,1			
6	12,1215	9,8669	9,7288	16	0,1190	0,0606	0,0545	22,4	22,0	„	„
	12,4215	10,1111	9,9695	16	0,1170	0,0596	0,0532	21,5			

Tabelle II.

Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 100°.

1	11,8725	9,6642	9,5289	2	0,0285	0,0153	0,0138	5,8	5,5	blau	Trübung
	11,9365	9,7163	9,5803	2	0,0255	0,0138	0,0124	5,2			
2	12,2415	9,9646	9,8251	4	0,0510	0,0264	0,0238	9,7	9,7	violett	„
	12,2010	9,9316	9,7926	4	0,0510	0,0264	0,0238	9,7			
3	12,1205	9,8782	9,7399	6	0,0840	0,0428	0,0385	15,8	15,8	roth	„
4	12,3090	10,0318	9,8914	12	0,1565	0,0799	0,0719	29,1	29,1	schwach roth	„

Tabelle III. Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 100°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	12,0840	9,8364	9,6987	1	0,0360	0,0189	0,0170	7,0	6,8	violett	Trübg.
	12,4335	10,1209	9,9792	1	0,0340	0,0180	0,0162	6,5			
2	12,0270	9,7900	9,6529	2	0,0745	0,0381	0,0343	14,2	14,1	roth	„
	12,4290	10,1172	9,9756	2	0,0760	0,0388	0,0349	14,0			
3	12,3415	10,0460	9,9053	4	0,1500	0,0765	0,0689	27,8	27,8	schwach roth	„
	12,3005	10,0126	9,8724	4	0,1490	0,0760	0,0684	27,7			
4	12,3515	10,0665	9,9255	6	0,2235	0,1151	0,1036	41,8	41,9	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,2795	10,0078	9,8677	6	0,2230	0,1148	0,1033	41,9			
5	12,2100	9,9634	9,8239	$7^1/_2$	0,2660	0,1378	0,1240	50,5	50,3	„	„
	12,2250	9,9756	9,8359	$7^1/_2$	0,2635	0,1365	0,1229	50,0			
6	12,2965	10,0216	9,8813	9	0,3055	0,1596	0,1436	58,1	58,1	„	„
7	12,2825	10,0102	9,8701	12	0,3760	0,1991	0,1792	72,6	72,5	„	„
	12,1170	9,8754	9,7371	12	0,3695	0,1954	0,1759	72,3			
8	12,1470	9,9120	9,7732	14	0,4010	0,2135	0,1922	78,7	79,7	„	„
	12,1430	9,9087	9,7700	14	0,4105	0,2190	0,1971	80,7			
9	12,1335	9,9009	9,7623	16	0,4150	0,2216	0,1994	81,7	81,7	„	„

Tabelle IV. Einwirkung der 1procentigen Säure bei 100°.

1	12,1070	9,8672	9,7291	1	0,0835	0,0426	0,0383	15,7	16,1	roth	Trübg.
	12,1970	9,9406	9,8014	1	0,0880	0,0449	0,0404	16,5			
2	12,3200	10,0408	9,9002	2	0,1670	0,0853	0,0768	31,0	29,8	schwach roth	keine Trübg.
	12,2585	9,9907	9,8508	2	0,1530	0,0781	0,0703	28,5			
3	12,1950	9,9511	9,8118	3	0,2570	0,1330	0,1197	48,8	48,7	keine Färbg.	„
	12,1745	9,9344	9,7953	3	0,2555	0,1322	0,1190	48,6			
4	12,2420	9,9772	9,8375	4	0,3000	0,1565	0,1409	57,3	57,8	„	„
	12,1955	9,9393	9,8002	4	0,3040	0,1587	0,1428	58,3			
5	12,1800	9,9389	9,7997	5	0,3300	0,1731	0,1558	63,6	63,6	„	„
6	12,2820	10,0098	9,8697	6	0,3640	0,1923	0,1731	70,2	70,2	„	„
7	12,2010	9,9560	9,8166	8	0,3990	0,2123	0,1911	77,9	79,7	„	„
	12,1990	9,9544	9,8150	8	0,4160	0,2222	0,2000	81,5			
8	12,1465	9,9115	9,7728	10	0,4200	0,2245	0,2021	82,7	84,1	„	„
	12,1425	9,9083	9,7696	10	0,4325	0,2319	0,2087	85,4			

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
9	12,1295	9,8977	9,7591	12	0,4340	0,2328	0,2095	85,9	86,2	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1560	9,9193	9,7804	12	0,4410	0,2369	0,2132	87,2			
	12,1370	9,9038	9,7651	12	0,4330	0,2322	0,2090	85,6			
10	12,1460	9,9111	9,7724	16	0,4430	0,2381	0,2143	87,7	88,0	„	„
	12,1275	9,8960	9,7575	16	0,4450	0,2393	0,2154	88,3			

Die in den vorstehenden, sowie in den folgenden Tabellen zusammengestellten Resultate sind, um den Verlauf der Verzuckerung, namentlich in seiner Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer, übersichtlicher darzustellen, in ein Coordinatensystem eingetragen worden, so zwar, dass die Abschnitte auf der Abscissenaxe die Einwirkungsdauer in Stunden, die Abschnitte auf der Ordinatenaxe die in diesen Zeiträumen verzuckerten Stärkequantitäten in Procenten ausdrücken. Man erhält so die Curven, welche auf den Tafeln I bis III aufgezeichnet sind.

Die in Tafel I eingetragenen Resultate der Einwirkung der 0,1procentigen Säure lassen erkennen, dass die Verzuckerung mit der Zeit regelmässig fortgeschritten ist. Es ist in 16 Stunden ziemlich genau 8mal so viel Stärke umgesetzt worden wie in 2 Stunden. Die Verbindungslinie der Durchschnittspunkte der Ordinaten und Abscissen ist daher nahezu eine gerade Linie, die nur in dem Resultat der vierstündigen Einwirkung eine kleine Abweichung zeigt. Mit der 0,1procentigen Säure lässt sich (s. Tabelle I) nur eine sehr geringe Verzuckerung erreichen, denn es wurden im Maximum, d. h. bei 16stündiger Einwirkung, bloss 22 pCt. Stärke umgewandelt. Durch die 0,2proc. Säure kann in gleichen Zeiten fast doppelt so viel Stärke verzuckert werden, und es lässt sich auch hier wieder beobachten, dass innerhalb der Versuchsgrenzen die Verzuckerung proportional der Einwirkungs-

dauer verläuft. Wesentlich anders gestaltet sich aber der Process bei der Einwirkung der 0,5- und 1proc. Säure. Hier erkennt man (s. Tafel I), dass die directe Proportionalität zwischen Verzuckerung und Einwirkungsdauer nur bis zu einer Umwandlung im Betrage von etwa 50 pCt. stattfindet. Von da ab geschieht die Verzuckerung in jeder folgenden Stunde langsamer. Würde sie regelmässig fortschreiten, so müsste z. B. mittelst der 1proc. Säure die Verzuckerung nach 6 Stunden beendet sein. Der Versuch 6, Tabelle IV zeigt jedoch, dass nach dieser Zeit erst 70,2 pCt. Stärke umgewandelt sind. Selbst nach 16stündiger Einwirkung ist noch keine vollständige Umsetzung eingetreten; es lässt sich im Gegentheil aus dem Verlaufe der immer flacher werdenden Curve erkennen, dass dazu noch eine sehr lange Zeit erforderlich sein würde. Wir werden bei den folgenden Versuchen Gelegenheit haben, die eigenthümliche Verzögerung der Verzuckerung in noch auffälligerer Weise zu beobachten.

Einwirkung bei 108°.

Es war ursprünglich beabsichtigt, die Einwirkung bei Temperaturen über 100° im Paraffinbade vorzunehmen. In Anbetracht der Schwierigkeiten indessen, welche die genaue Einhaltung einer constanten Temperatur im Paraffinbade verursachte, wurden Bäder von gesättigten, siedenden Salzlösungen gewählt.

Zum Erhitzen auf eine constante Temperatur zwischen 100 und 110° diente eine siedend gesättigte Kochsalzlösung (Siedep. 108,4°). Durch eine Mariotte'sche Flasche wurde das Wasser in dem Maasse, wie es aus dem Kochsalzbad verdampfte, durch neues ersetzt, jedoch so allmählich, dass dadurch keine bemerkenswerthe Temperaturschwankung entstand. Die Druckflaschen wurden bei allen Versuchen dieser Reihe direct in das siedende Kochsalzbad eingesenkt, nachdem sie vorher durch 5 Minuten langes Erhitzen in einem kleinen Wasserbade auf 80 bis 90° vorgewärmt worden waren. Die Versuchsdauer wurde von dem Augenblick an gerechnet, in welchem die Flaschen in das Kochsalzbad gebracht wurden. Nach einstündigem Aufenthalt in demselben

wurden sie einmal herausgenommen und kräftig geschüttelt, um eine gleichmässige Durchmischung des Inhalts zu erzielen. Die Resultate der bei 108° unternommenen Versuche finden sich in den nachstehenden Tabellen, welche in gleicher Weise wie die vorhergehenden angeordnet sind, zusammengestellt.

Tabelle V.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 108°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7145	9,9222	9,7833	2	0,0405	0,0212	0,0191	7,8			
	12,1855	9,8581	9,7201	2	0,0575	0,0296	0,0266	10,9	9,4	violett	Trübg.
	12,2000	9,8698	9,7316	2	0,0490	0,0254	0,0229	9,4			
2	11,5940	9,8201	9,6826	4	0,0905	0,0462	0,0416	17,2	17,2	roth	„
3	11,5860	9,8133	9,6760	6	0,1350	0,0688	0,0619	25,6	25,6	„	„

Tabelle VI.

Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 108°.

1	11,6830	9,8955	9,7570	2	0,0890	0,0454	0,0409	16,8	16,5	roth	Trübg.
	11,6825	9,8951	9,7565	2	0,0860	0,0439	0,0395	16,2			
2	12,2340	9,8973	9,7587	4	0,1845	0,0945	0,0851	34,9	35,1	schwach roth	keine Trübung
	11,7190	9,8440	9,7061	4	0,1860	0,0952	0,0857	35,3			
3	11,6930	9,9040	9,7653	6	0,2465	0,1274	0,1147	47,0	47,0	keine Färbung	„
4	12,2260	9,8908	9,7524	8	0,3030	0,1582	0,1424	58,4			
	11,5905	9,8172	9,6797	8	0,3015	0,1574	0,1417	58,6	58,5	„	„
	11,6010	9,8260	9,6885	8	0,3010	0,1571	0,1414	58,4			
5	11,6625	9,8782	9,7399	10	0,3460	0,1821	0,1639	67,3	67,4	„	„
	11,6595	9,8756	9,7373	10	0,3470	0,1826	0,1643	67,5			
6	11,6310	9,8515	9,7135	12	0,3760	0,1991	0,1792	73,8	74,3	„	„
	11,6410	9,8599	9,7219	12	0,3810	0,2020	0,1818	74,8			
7	11,7185	9,8435	9,7057	14	0,4070	0,2170	0,1953	80,5	80,5	„	„
8	11,7070	9,9158	9,7770	16	0,4185	0,2236	0,2012	82,3	82,3	„	„

Tabelle VII.

Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 108°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Cem. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	12,0855	9,8376	9,6999	1	0,1235	0,0629	0,0566	23,3	22,6	roth	Trübg.
	12,0660	9,8217	9,6842	1	0,1150	0,0586	0,0527	21,8			
2	12,1535	9,8930	9,7545	2	0,2295	0,1183	0,1065	43,7	42,5	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1400	9,8820	9,7437	2	0,2175	0,1119	0,1007	41,3			
3	12,1150	9,7646	9,6279	3	0,3020	0,1576	0,1418	58,9	58,1	„	„
	12,1130	9,7631	9,6264	3	0,2940	0,1532	0,1379	57,3			
4	12,1160	9,8624	9,7243	4	0,3740	0,1980	0,1782	73,3	74,7	„	„
	12,1425	9,8840	9,7456	4	0,3880	0,2060	0,1854	76,1			
5	12,0960	9,8461	9,7083	5	0,4155	0,2219	0,1997	82,3	82,5	„	„
	12,1140	9,8608	9,7227	5	0,4180	0,2233	0,2010	82,7			
6	12,2245	9,8530	9,7151	6	0,4270	0,2286	0,2057	84,7	85,5	„	„
	12,2170	9,8469	9,7090	6	0,4340	0,2328	0,2095	86,3			
7	12,2210	9,8501	9,7122	8	0,4435	0,2384	0,2146	88,4	89,9	„	„
	12,2350	9,8614	9,7233	8	0,4580	0,2469	0,2222	91,4			
8	12,1945	9,8288	9,6912	10	0,4565	0,2460	0,2214	91,4	91,6	„	„
	12,1755	9,8134	9,6760	10	0,4575	0,2466	0,2219	91,7			
9	12,2445	9,9058	9,7671	14	0,4780	0,2589	0,2330	95,4	94,5	„	„
	12,2525	9,9123	9,7735	14	0,4710	0,2547	0,2292	93,6			

Tabelle VIII.

Einwirkung der 1procentigen Säure bei 108°.

1	12,1160	9,8624	9,7243	1	0,1940	0,0994	0,0895	36,8	36,6	keine Färbg.	keine Trübg.
	12,1730	9,9084	9,7697	1	0,1925	0,0987	0,0888	36,4			
2	12,1140	9,8608	9,7227	2	0,3555	0,1875	0,1688	69,4	69,4	„	„
3	12,1470	9,8876	9,7492	3	0,4370	0,2345	0,2111	86,6	87,1	„	„
	12,1570	9,8958	9,7573	3	0,4420	0,2375	0,2138	87,6			
4	12,1020	9,8511	9,7132	4	0,4525	0,2437	0,2193	90,3	89,5	„	„
	12,1300	9,8738	9,7356	4	0,4420	0,2375	0,2138	87,8			
	12,1520	9,8917	9,7532	4	0,4540	0,2446	0,2201	90,3			
5	12,1450	9,8860	9,7476	6	0,4610	0,2487	0,2238	91,8	91,3	„	„
	12,1295	9,8735	9,7353	6	0,4555	0,2455	0,2210	90,8			
6	12,2285	9,8606	9,7226	10	0,4685	0,2532	0,2279	93,8	92,8	„	„
	12,2000	9,8332	9,6955	10	0,4580	0,2469	0,2222	91,7			

Die graphische Darstellung des Verzuckerungsprocesses bei der Einwirkung der verdünnten Säuren bei 108° findet sich auf Tafel II. Man sieht auch hier wieder, dass der Process in den ersten Stadien proportional der Zeit verläuft, und zwar bis zu einer Umsetzung von etwa 40 pCt. Die Curven für die 0,5- und 1procentige Säure steigen verhältnissmässig steil an, werden jedoch bald so flach, dass eine vollständige Verzuckerung auch bei dieser höheren Temperatur erst nach sehr langer Zeit möglich erscheint. Es ist bemerkenswerth, wie erheblich die Erhöhung der Temperatur auf die Verzuckerung fördernd einwirkt. Bei einer Vergleichung der entsprechenden Curven auf Tafel I und II findet man, dass die Verzuckerung in dem ersten Stadium, in welchem sie also der Zeit proportional verläuft, bei 108° circa 3mal so gross ist, wie bei 100°.

Einwirkung bei 114°.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie in der vorhergehenden Versuchsreihe. Als Bad wurde eine heiss gesättigte Chlorammoniumlösung verwendet (Siedep. 114,2°).

Tabelle IX.

Einwirkung der 0,1procentigen Säure bei 114°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Cem. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7060	9,8681	9,7299	2	0,0590	0,0303	0,0273	11,2			
	11,6860	9,8513	9,7134	2	0,0620	0,0318	0,0286	11,8	11,9	violett	Trübg.
	11,7230	9,8825	9,7441	2	0,0655	0,0336	0,0302	12,4			
	11,7130	9,8740	9,7358	2	0,0645	0,0331	0,0298	12,2			
2	11,7340	9,8918	9,7533	4	0,1230	0,0626	0,0563	23,1	23,1	roth	Trübg.
3	11,7185	9,8787	9,7404	8	0,2425	0,1253	0,1128	46,3	46,3	keine Färbung	keine Trübung

Tabelle X. Einwirkung der 0,2procentigen Säure bei 114°.

1. Versuchsnummer.	2. Angew. lufttr. Stärke.	3. = wfr. Stärke.	4. = reine Stärke.	5. Einwirk.-Dauer.	6. 25 Ccm. des zu 1 Liter aufgef. Reactionsprod. gaben Kupfer.	7. = Traubenzucker.	8. = Stärke.	9. Verzuckert Stärke.	10. Verzuckert Stärke im Mittel.	11. Jodreaction.	12. Alkoholreaction.
	Grm.	Grm.	Grm.	Stdn.	Grm.	Grm.	Grm.	pCt.	pCt.		
1	11,7320	9,8901	9,7516	2	0,1925	0,0987	0,0888	36,4	34,9	schwach roth	keine Trübg.
	11,7630	9,9164	9,7776	2	0,1770	0,0905	0,0815	33,3			
2	11,7240	9,8834	9,7450	4	0,2855	0,1486	0,1337	54,9	54,1	keine Färbg.	”
	11,6875	9,8525	9,7146	4	0,2770	0,1439	0,1295	53,3			
3	11,7210	9,8808	9,7425	8	0,4085	0,2178	0,1960	80,5	80,5	”	”
4	11,7135	9,8745	9,7363	10	0,4440	0,2387	0,2148	88,2	86,3	”	”
	11,7405	9,8972	9,7586	10	0,4275	0,2289	0,2060	84,4			
5	11,7180	9,8197	9,6822	16	0,4540	0,2446	0,2201	90,9	90,9	”	”

Tabelle XI. Einwirkung der 0,5procentigen Säure bei 114°.

1	11,7505	9,8469	9,7090	2	0,3840	0,2037	0,1333	75,5	75,7	keine Färbg.	keine Trübg.
	11,7615	9,8561	9,7181	2	0,3860	0,2048	0,1843	75,9			
2	11,7880	9,8783	9,7400	3	0,4230	0,2263	0,2037	83,7	83,4	”	”
	11,7865	9,8771	9,7388	3	0,4200	0,2245	0,2021	83,0			
3	11,7030	9,8071	9,6698	4	0,4390	0,2357	0,2121	87,7	87,1	”	”
	11,7505	9,8469	9,7090	4	0,4345	0,2331	0,2098	86,4			
4	11,7485	9,8452	9,7074	6	0,4530	0,2440	0,2196	90,5	90,4	”	”
	11,7540	9,8499	9,7120	6	0,4525	0,2437	0,2193	90,3			
5	11,7045	9,8084	9,6689	8	0,4545	0,2449	0,2204	91,2	91,1	”	”
	11,7605	9,8553	9,7173	8	0,4555	0,2455	0,2210	91,0			
6	11,8375	9,8961	9,7575	16	0,4675	0,2526	0,2273	93,2	93,2	”	”

Tabelle XII. Einwirkung der 1procentigen Säure bei 114°.

1	11,7920	9,8817	9,7434	1	0,3610	0,1906	0,1715	70,4	70,7	keine Färbg.	keine Trübg.
	11,8130	9,8993	9,7607	1	0,3640	0,1923	0,1731	70,9			
2	11,7925	9,8821	9,7438	2	0,4450	0,2393	0,2154	88,4	88,3	”	”
	11,8070	9,8942	9,7557	2	0,4445	0,2390	0,2151	88,2			
3	11,8025	9,8905	9,7520	3	0,4545	0,2449	0,2204	90,4	90,3	”	”
	11,8095	9,8964	9,7578	3	0,4540	0,2446	0,2201	90,2			
4	11,7755	9,8678	9,7297	4	0,4565	0,2460	0,2214	91,0	90,8	”	”
	11,7925	9,8821	9,7437	4	0,4550	0,2452	0,2207	90,6			
5	11,8105	9,8500	9,7121	8	0,4635	0,2502	0,2252	92,7	92,7	”	”
6	11,8210	9,8587	9,7207	16	0,4575	0,2466	0,2219	91,3	91,3	”	”

Bei dieser Temperatur geht die Umwandlung im ersten Stadium der Einwirkung wieder bedeutend rascher vor sich als bei 108°. Mit der 1proc. Säure gelingt es schon durch eine 3stündige, mit der 0,5proc. Säure durch eine 6stündige Einwirkung, 90 pCt. der angewandten Stärke zu verzuckern. Im weiteren Verlaufe findet aber die Umsetzung äusserst langsam statt, und in einigen Versuchen ist sogar weniger Zucker gefunden worden, als in den correspondirenden Versuchen bei 108°. Während z. B. bei 14stündiger Einwirkung der 0,5proc. Säure bei 108° 94,5 pCt. Stärke verzuckert waren, wurden bei 16stündiger Einwirkung derselben Säure bei 114° nur 93,2 pCt. gefunden. Dieser Umstand findet seine Erklärung in einer theilweisen Zersetzung des schon gebildeten Zuckers bei der höheren Temperatur. Wenn nämlich die Stärke mit 0,5- oder 1procentiger Säure 8 Stunden oder länger bei 114° erhitzt wird, wie in Versuch 5 und 6, Tabelle XI, und 5 und 6, Tabelle XII, so zeigt sich das Product infolge einer eingetretenen partiellen Zersetzung tief braun gefärbt. Es ist ferner auffallend, dass das Resultat von Versuch 6 geringer ist, als das von Versuch 5 in Tabelle XII, obgleich im ersten Fall die Einwirkungsdauer 16 Stunden, im letzten nur 8 Stunden beträgt. Es muss also zwischen der 8. und 16. Stunde mehr Zucker zersetzt als neugebildet worden sein.

Die Temperatur von 114° ist sonach noch weniger als die vorhergehenden geeignet, die Stärke vollständig in Zucker überzuführen. Wenn überhaupt durch die zur Verwendung gekommenen Säuren bei entsprechender Verlängerung der Einwirkungsdauer eine vollständige Verzuckerung möglich ist, so würde sie sich vielleicht durch die 0,5proc. Säure bei 108° herbeiführen lassen. Die Richtung der Curve dieser Säure verspricht, wie aus Tafel II ersichtlich ist, am ehesten eine Erreichung des Zieles. Es ist indessen wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle, noch bevor die Verzuckerung beendet ist, infolge zu langen Erhitzens eine geringe Zersetzung eintreten wird.

Handelt es sich aber nur darum, wie es in der Stärkezuckerfabrikation der Fall ist, in möglichst kurzer Zeit eine

möglichst beträchtliche Verzuckerung zu erzielen, so empfiehlt es sich, die Einwirkung unter den Verhältnissen vorzunehmen, unter welchen die Versuche 4, Tabelle VIII, und 3, Tabelle XII, angestellt worden sind. Hiernach werden durch die 1proc. Säure bei 108° in 4 Stunden und bei 114° in 3 Stunden ca. 90 pCt. Stärke in Zucker übergeführt. Es würde sich unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen, wenn das Reactionsproduct so weit eingedampft wird, dass es nach dem Erkalten erstarrt, ein Zucker ergeben, welcher auf 10 Thle. reinen Traubenzucker 1 Thl. unverzuckerte Substanz (Dextrin) enthält. Dies wäre aber ein sehr günstiges Resultat gegenüber dem käuflichen Stärkezucker, in welchem auf die gleiche Menge reinen Traubenzuckers durchschnittlich dreimal so viel Dextrin kommt. Ueberdies lässt sich ein unter obigen Verhältnissen erhaltener Zucker leicht noch weiter reinigen, da er nicht die seifenartige Consistenz des käuflichen Stärkezuckers besitzt, sondern einen ziemlich festen, krystallinischen Kuchen darstellt. Durch Abwaschen mit Alkohol oder Abpressen gelingt es leicht, ihn von dem grössten Theile des anhängenden Dextrinsyrups zu befreien.

Was nun die eigenthümliche Verzögerung der Verzuckerung in den letzten Stadien des Processes betrifft, so ist dieselbe noch nicht genügend erklärt. In der älteren Literatur findet sich eine Angabe von John[1]), welcher die Ansicht vertritt, dass bei der Verzuckerung die Schwefelsäure zersetzt wird. Er wollte beobachtet haben, dass beim Kochen der Stärke mit sehr wenig Schwefelsäure die saure Reaction allmählich verschwindet. Es wäre also nach seiner Ansicht gegen Ende der Reaction keine Säure mehr vorhanden. Hierdurch liesse sich allerdings die Verlangsamung des Processes sehr wohl erklären. Der Beobachtung John's ist jedoch vielfach widersprochen worden. Ich hielt es nicht für überflüssig, durch einen diesbezüglichen Versuch zu ermitteln, ob in der That nach einer mehrstündigen Einwirkung noch dieselbe Menge freie Säure vorhanden ist, wie zu Anfang des Versuchs.

[1]) Berlin. Jahrb. 1815, **16**, 261.

Zu diesem Zwecke wurden circa 11 Grm. lufttrockne Stärke mit 50 Ccm. 1proc. Schwefelsäure bei 108° 4 Stunden lang erhitzt und die Schwefelsäure vor und nach dem Versuch mittelst titrirten Barytwassers bestimmt.

50 Ccm. Säure vor der Einwirkung erforderten zur Neutralisation 79,7 Ccm. Barytwasser = 0,4846 Grm. H_2SO_4; nach der Einwirkung waren zur Neutralisation erforderlich 79,4 Ccm. Barytwasser = 0,4828 Grm. H_2SO_4.

Die angewendete Säure wurde also nach der Einwirkung bis auf 2 Mgrm. wieder gefunden. Angesichts dieser Thatsache muss man wohl annehmen, dass die Säure bei der Verzuckerung keine Veränderung erleidet.

W. Nägeli[1]) hat die Einwirkung der verdünnten Salzsäure in der Kälte auf Stärke untersucht und beobachtet, dass anfangs in gleicher Zeit mehr Stärke in Lösung übergeführt wird als später. Es liegt dies zum Theil an den in Lösung gegangenen Producten, welche die Wirkung der Säure gewissermaassen abschwächen. Zum Beweis hierfür führt W. Nägeli Folgendes an. Wenn die Säure, welche längere Zeit mit der Stärke in Berührung gewesen ist, durch neue Säure ersetzt wird, so wird durch die letztere in derselben Zeit wieder mehr Stärke gelöst, als durch die erstere gegen Ende ihrer Einwirkung gelöst werden konnte. Als zweite Ursache betrachtet Nägeli die verschiedene Dichtigkeit der das Stärkekorn zusammensetzenden Schichten. Die weicheren Schichten werden leichter als die dichteren, und am schwierigsten wird die äussere Hülle verflüssigt. Diese Gründe können aber natürlich nur in Betracht kommen bei der Auflösung der Stärke, nicht aber bei der weiteren Umwandlung der bereits gelösten Stärke, um die es sich in unserem Falle handelt.

Musculus[2]) ist der Ansicht, dass der schon gebildete Zucker hemmend auf die weitere Verzuckerung des Dextrins einwirke. Hierfür bietet die Einwirkung der Diastase auf Stärke ein Analogon. Im letzteren Falle ist es in der That

---

[1]) W. Nägeli, Beitr. z. näheren Kenntniss d. Stärkegruppe etc.
[2]) Compt. rend. 54, 194.

die Anwesenheit des Zuckers (Maltose), welche verhindert, dass die Verzuckerung eine gewisse Grenze überschreitet, denn die Umwandlung geht wieder weiter, sobald der Zucker durch Gährung entfernt wird.

Es ist gewiss sehr wahrscheinlich, dass dieser Einfluss des Zuckers auch bei der Einwirkung von verdünnten Säuren zur Geltung kommt, indessen lässt sich durch ihn allein die Verzögerung nicht erklären. Man betrachte beispielsweise die Curven (Tafel III), welche die Einwirkung der 0,5- und 1procentigen Säure bei 114° darstellen. Wenn man das scharfe Abbiegen der Curven, welches ganz plötzlich, nachdem eine Verzuckerung von 80 resp. 90 pCt. erreicht ist, stattfindet, lediglich durch den hemmenden Einfluss des Zuckers erklären wollte, so müsste man annehmen, dass dieser Einfluss in einem gewissen Stadium des Processes plötzlich in hohem Grade auftritt, während er vorher gleich Null oder doch nur sehr gering gewesen ist. Dies ist aber höchst unwahrscheinlich. Ich glaube vielmehr den hauptsächlichsten Grund der Verlangsamung des Verzuckerungsprocesses in einer verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen den Angriff der verdünnten Schwefelsäure suchen zu sollen. Es lässt sich sehr wohl denken, dass die Dextrine, welche auch sonst in mannichfacher Beziehung unterschieden sind, sich gegen verdünnte Säuren verschieden verhalten, dass das eine Dextrin leichter, das andere schwieriger in Zucker übergeführt wird.

Aus den in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen ergiebt sich nun, allerdings nur für die Verhältnisse gültig, unter denen sie angestellt worden sind, kurz Folgendes:

1) die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht im Allgemeinen um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Einwirkungstemperatur ist.

2) Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40 bis 50 pCt. der Einwirkungsdauer proportional.

3) In den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn

Flüssiger Schwefelphosphor;

von

Hans Schulze.

Trotz zahlreicher Arbeiten über die flüssigen Schwefelphosphorverbindungen ist deren chemische Constitution noch immer nicht endgiltig aufgeklärt. Die eingehendsten Untersuchungen über diese Körper verdanken wir Berzelius. Derselbe unterwarf in einer ausgezeichneten Arbeit[1]), der letzten des grossen Chemikers, das Verhalten zwischen Phosphor und Schwefel sorgfältiger Untersuchung und gelangte auch in Bezug auf die längst bekannten, durch Zusammenfliessen von Phosphor und Schwefel bei wenig erhöhter Temperatur entstehenden Körper zu bemerkenswerthen Resultaten, die noch heute für maassgebend gelten und in allen chemischen Lehr- und Handbüchern zu finden sind. Berzelius fand nämlich, dass jene Elemente zwei flüssige Verbindungen, das Phosphorsulfuret P_4S und das unterphosphorige Sulfid P_2S, zu bilden vermögen, welche beide in einer Wasserstoffatmosphäre unverändert destillirbar sind, und von denen ersteres einige Grade unter Null, letzteres in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee erstarrt. Aus einem flüssigen Sulfide, zu dessen Bereitung mehr Phosphor verwendet wird, als der Formel P_4S entspricht, krystallisirt der überschüssige Phosphor aus, während aus Auflösungen des Schwefels in unterphosphorigem Sulfid schöne Krystalle der Verbindung P_2S_{12} (nach Dupré[2]) P_2S_6, nach Faraday[3]) aber Schwefelkrystalle) anschiessen. Sprechen nun einerseits diese Angaben dafür, dass wir in den flüssigen Phosphorsulfiden wirkliche chemische Verbindungen vor uns haben, so erwecken andererseits zwei in Gmelin-Kraut's Handbuche[4]) befindliche Notizen, nach deren Autoren ich vergebens die chemische Literatur durch-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **46**, 129.

[2]) Dies. Journ. **21**, 243.

[3]) Ann. chim. phys. **7**, 71.

[4]) Gmelin-Kraut **1** [2], 236 u. 237.

späht habe, ernste Zweifel an der chemischen Individualität dieser Körper. Die eine der Angaben besagt, dass die beim Zusammenbringen von Schwefel und Phosphor unter 100° entstehenden Verbindungen sich verschiedenen Lösungsmitteln (und chemischen Einwirkungen) gegenüber wie Gemische von Schwefel und Phosphor verhalten, indem ihnen vorzugsweise der eine Bestandtheil entzogen werde, indess der andere mehr oder weniger unverändert zurückbleibe. Die zweite Notiz bietet das einzige Detail zu dieser Behauptung; Schwefelkohlenstoff soll, wie sie angiebt, aus gleich viel Schwefelphosphor vorzüglich den Phosphor ausziehen und den meisten Schwefel in Verbindung mit etwas Phosphor abscheiden. Vor Kurzem bekämpfte G. Ramme[1]) auf Grund anderer Thatsachen die nach Berzelius' Vorgange allgemein geltende Annahme, dass die flüssigen Phosphorsulfide wirkliche chemische Verbindungen seien; er erklärt dieselben für ölige „Gemische", weil sich beim Zusammenfliessen von Phospor und Schwefel unter warmem Wasser keine Temperaturerhöhung beobachten lasse, und weil, wenn man jene Flüssigkeiten mit Wasserdampf destillire, Phosphor übergehe und Schwefel mit geringem Phosphorgehalte zurückbleibe. Bekanntlich erleidet aber flüssiger Schwefelphosphor durch Wasserdampf Zersetzung, und wenn sich diese auch wenig energisch vollzieht, so kann doch ein auf diese Weise erlangtes Resultat nicht als exact gelten. Minder anfechtbare Resultate erzielt man, wenn man den Wasserdampf durch eine chemisch völlig unwirksame Atmosphäre, durch Wasserstoff, Kohlensäure oder Stickstoff ersetzt. Dadurch gewinnt man auch unmittelbare Fühlung mit Berzelius' Untersuchungen, der bekanntlich berichtet, dass beide flüssigen Sulfide in der Wasserstoffatmosphäre unzersetzt destillirbar seien. Bevor ich jedoch zu den eigenen Beobachtungen in dieser und anderer Richtung übergehe, sei einiger bemerkenswerther Thatsachen gedacht, welche bei der Darstellung des flüssigen Schwefelphosphors aus den Elementen beobachtet wurden.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1350.

Darstellung des flüssigen Schwefelphosphors.

Nachdem längst bekannt war, dass Phosphor und Schwefel — unter Wasser erwärmt — zu einem flüssig bleibenden Körper zusammenschmelzen, fand Wicke[1]), dass diese Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne äussere Wärmezufuhr sich vollzieht. Er giebt an, es bilde sich hierbei immer nur die Verbindung P_4S; bei Zusatz von mehr Schwefel bleibe dieser unverändert zurück oder es entstehe eine Lösung von Schwefel in P_4S, aus der sich bei längerem Aufbewahren an einem kühlen Orte Schwefel in guten Krystallen absetze. Berzelius beschreibt indess auch P_2S als wohl charakterisirte chemische Verbindung, welche beim Abkühlen als solche erstarre.

Auffälliger Weise wollte es mir anfangs nicht gelingen, aus wasserhellem, nach Wöhler's vortrefflicher Methode[2]) gereinigtem Phosphor und Stangenschwefel, der beim Verbrennen nur Spuren eines Rückstandes gab, einigermaassen klares Phosphorsulfid zu gewinnen. Ich verfuhr bei diesen Versuchen derart, dass ich den sorgfältig getrockneten und in Stangenform befindlichen Phosphor mit Schwefel in erbsengrossen Stücken in eine mit Kohlensäure gefüllte Glasröhre einschloss. Die Einwirkung begann sofort; die Berührungsstellen zwischen Phosphor und Schwefel wurden feucht, indess der Schwefel tief in die glatten Flächen des Phosphors einschmolz. Flüssiges Sulfid benetzte binnen Kurzem in immer reichlicheren Mengen die Wandungen der Röhre, während die Phosphorstangen durch Abschmelzung mehr und mehr verschwanden. Bei häufigem Durchschütteln vollzog sich dieser Vorgang ziemlich rasch, liess sich aber schon durch schwache Erwärmung der Röhre auf 30—40° ganz ausserordentlich beschleunigen. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Schnelligkeit, mit der dieses Zusammenfliessen sich vollzieht, ganz wesentlich auch vom Zertheilungsgrade, also der Grösse der wirksamen Oberfläche beider Compo-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 86, 115.
[2]) Daselbst 45, 249.

nenten abhängt. Ich erhielt jedoch bei zahlreichen, derweise angestellten Versuchen nie klare Präparate. Die stark getrübten Flüssigkeiten hellten sich aber auf, wenn die Röhren längere Zeit in verticaler Stellung sich befanden, während die Ursache der Trübung, ein lockeres weissgelbes Pulver, zu Boden sank. Durch aufmerksame Beobachtung des Schmelzvorganges liess sich leicht constatiren, dass diese auch beim Erwärmen ungelöst bleibenden Theilchen dem Schwefel entstammten. Weitere Versuche ergaben, dass Schwefelblumen, sowie völlig reiner, aus Sodarückständen bereiteter Stangenschwefel beträchtlich stärker getrübtes Phosphorsulfid lieferten, als das zuerst verwendete Material, dass aber aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel mit dem Phosphor zu klarem, durchsichtigen Oel zusammenfloss, ohne eine Spur unlöslichen Rückstandes zu hinterlassen. Dieser letzte Versuch gab den Fingerzeig, welcher zur Lösung des Räthsels führte; und zwar liegt diese Lösung darin, dass nur die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modification des Schwefels sich mit Phosphor zu flüssigem Sulfid zu vereinigen vermag. Die einen mehr oder minder stark getrübten Schwefelphosphor liefernden Schwefelsorten enthielten neben löslichem Schwefel grössere oder geringere Mengen der unlöslichen Modification, und unlöslicher Schwefel war es, der die Trübungen verursachte. Doch ist zu bemerken, dass dieser nicht absolut unfähig zur Bildung flüssigen Schwefelphosphors ist. Bei gewöhnlicher Temperatur allerdings ist keine Spur einer Vereinigung mit Phosphor zu beobachten. Der aus Schwefelblumen dargestellte unlösliche Schwefel bestäubt die Oberfläche des trocknen, ihm dargebotenen Phosphors, ohne dass selbst nach wochenlangem Liegen ein Feuchtwerden derselben wahrzunehmen ist. Auch schmelzender Phosphor ist nicht im Stande, auf unlöslichen Schwefel einzuwirken, und erst bei ungefähr 80° wird letzterer unter Bildung klaren, flüssigen Schwefelphosphors allmählich aufgelöst — ein Process, der sich bei einem Verhältniss von einem Theil Schwefel auf vier Theile Phosphor (P_4S entsprechend) und bei 90° bis 95° rasch vollzieht. Der sogenannte weiche, beim Eingiessen von hoch erhitztem Schwefel in kaltes Wasser ent-

stehende Schwefel fliesst bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls nicht mit Phosphor zusammen; in schmelzendem Phosphor wird er gelb und undurchsichtig und liefert bei andauerndem Erwärmen flüssiges Sulfid, geht jedoch nur zum kleinen Theile in solches über. Dieses Verhalten hat nichts Auffälliges, da amorpher Schwefel reich an der unlöslichen Modification ist. Die klaren Krystalle des wohl mit Unrecht als besondere Modification aufgefassten prismatischen Schwefels[1]) vereinigen sich ebenso leicht, wie die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Octaëder mit Phosphor zu flüssigem Schwefelphosphor, und zwar bewahren sie bis zum letzten Momente des Verschwindens ihre Klarheit.

Gleichviel nun, ob wir in dem flüssigen Producte der Vereinigung von Phosphor und Schwefel eine chemische Verbindung vor uns haben oder nicht: das abweichende Verhalten des löslichen und des unlöslichen Schwefels gegen weissen Phosphor bietet in beiden Fällen eine überaus scharfe Kennzeichnung dieser beiden Modificationen, die gegenüber den gut charakterisirten Allotropien anderer Elemente, insbesondere des Phosphors und des Kohlenstoffs, bisher nicht mit gleicher Bestimmtheit als solche unterschieden wurden. Für den ersten Fall bedeutet dieses Verhalten eine wesentliche Abweichung in den chemischen Eigenschaften zweier Modificationen desselben Elementes; für den zweiten Fall ist es in Parallele zu stellen mit dem Verhalten beider Modificationen zu Schwefelkohlenstoff. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch Phosphor nur in seiner in Schwefelkohlenstoff löslichen Modification zur Bildung flüssigen Schwefelphosphors befähigt ist, so dass sich das interessante Verhalten, welches beide Elemente bei niederen Temperaturen zu einander zeigen, in dem Schlusssatze zusammenfassen lässt: Phosphor und Schwefel vereinigen sich nur dann zu flüssigem Schwefelphosphor, wenn sie in den durch Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff charakterisirten Modificationen mit einander in Berührung kommen.

Wie bereits erwähnt, konnte G. Ramme beim Zusam-

[1]) Vergl. Michaelis, Lehrb. d. anorg. Chem. 1, 542.

menfliessen von Phosphor und Schwefel unter warmem Wasser keine Steigerung der Wärme wahrnehmen. Eine Wiederholung dieses Versuchs schien mir wünschenswerth, da sein Resultat von Bedeutung für die Frage ist, ob die Producte der Vereinigung chemische Individuen sind oder nicht. Ich verfuhr in der Weise, dass ich circa 100 Grm. unter reinem Wasser granulirten weissen Phosphor mit ca. 30 Grm. gepulvertem, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel mischte; beide Substanzen besassen dieselbe Temperatur von 20°; sie befanden sich in einem Cylinder, der bis über den Rand in eine grössere Menge Wasser von gleichem Wärmegrade eingetaucht war. Die Vereinigung beider Stoffe vollzog sich in Folge ihrer Vertheilung rasch und zwar ohne Temperaturerhöhung; wohl aber war ein schwaches Sinken um 0,5° zu bemerken, obwohl die umgebende Atmosphäre 2° wärmer als das Wasser war. Der eben beschriebene, mit den einfachsten Hilfsmitteln ausgeführte Versuch ist zwar nicht geeignet, die thermischen Verhältnisse bei der Bildung des flüssigen Schwefelphosphors mit endgiltiger Schärfe darzulegen; er beweist indess zur Genüge, dass Wärmeentwickelung diesen Vorgang nicht begleitet. Nun spricht im Allgemeinen das Fehlen einer Temperaturerhöhung noch keineswegs gegen die Annahme, dass die betreffende Stoffwandelung ein chemischer Vorgang sei. Wohl aber ist für den vorliegenden Fall eine solche Schlussfolgerung gerechtfertigt, vorausgesetzt, dass der von Thomsen[1]) an einigen Beispielen begründete Satz, nach welchem die Wärmeentwickelung der chemischen Processe als Multipla gemeinschaftlicher Constanten auftritt und bei denselben Componenten mit jedem Atom um diese Constante steigt, die vermuthete allgemeine Giltigkeit hat. Die Bildung der Schwefelphosphorverbindungen P_4S_3, P_2S_3 und P_2S_5 ist bei Anwendung weissen Phosphors von überaus heftigen Reactionen und sehr starken Wärmeentwicklungen begleitet. Leider sind diese Bildungswärmen noch nicht ermittelt; sie würden an der Hand von Thomsen's Satz mit einiger Wahrscheinlich-

[1]) Dies. Journ. [2] 5, 248.

keit die Berechnung der den chemischen Verbindungen P_4S und P_2S entsprechenden Bildungswärmen gestatten. Dass diese aber nicht Null oder negativ sein würden, lässt sich auch ohne jene Zahlen a priori behaupten, da in der Reihe der Phosphorsulfide P_4S_3 der flüssigen Verbindung P_4S in Zusammensetzung und Bildungswärme näher stehen würde, als P_2S_5, welches ebenso wie P_4S_3 unter starker Wärmeentwicklung aus den Componenten entsteht. Da aber die Bildung des flüssigen Schwefelphosphors von keiner Temperaturerhöhung begleitet wird, so ist es — die Richtigkeit des Thomsen'schen Satzes vorausgesetzt — sehr unwahrscheinlich, dass er chemischen Kräften seine Entstehung verdankt.

Verhalten beim Abkühlen.

Berzelius' Phosphorsulfuret „erstarrt nicht bei 0°, aber einige Grade darunter nimmt es feste Form an und bildet dann ein Gewebe von weissen, durchsichtigen, mikroskopischen Krystallen, die wieder schmelzen, wenn man sie in einer Temperatur von 0° oder einigen Graden darüber verweilen lässt." Ich kann diese für die chemische Individualität des Körpers sprechenden Angaben nicht bestätigen. Der meinen eigenen Beobachtungen zu Grunde liegende flüssige Schwefelphosphor war in der oben beschriebenen Weise genau in den der Formel P_4S entsprechenden Verhältnissen dargestellt und frei von ungelösten Theilen. Es sei hier bemerkt, dass beim Zusammenfliessen von Phosphor und Schwefel in diesem Mengenverhältnisse noch geringe Antheile Schwefel frei zu sein pflegen, wenn der Phosphor bereits völlig hinweggeschmolzen ist. Doch lösen sich auch diese bald völlig auf, und die erhaltene Flüssigkeit vermag bei gewöhnlicher Temperatur eben so wohl Phosphor, als auch (in geringer Menge) Schwefel aufzunehmen. Der genau nach der Formel P_4S zusammengesetzte flüssige Schwefelphosphor verhält sich nun beim Abkühlen keineswegs wie eine einheitliche chemische Verbindung. Er erstarrt nicht bei einer bestimmten Temperatur zu einer homogenen Masse, sondern scheidet schon bei geringer Temperaturerniedrigung auf 8° bis 9° Phosphorkrystalle ab, welche sich theils lose in der resti-

renden Flüssigkeit befinden, theils an den Wandungen festsitzen, und namentlich dann, wenn sie bei verticaler Stellung der Röhre entstanden sind, die Rhombendodekaëdergestalt gut erkennen lassen. Bei 15° löst sich der Phosphor rasch wieder auf, um bei niederen Temperaturen von Neuem auszukrystallisiren. Mehrere, stets unter Ausschluss von Wasser dargestellte Präparate haben mir diese Thatsachen wiederholt bestätigt. Zudem wurden analytische Bestimmungen des ausgeschiedenen festen, sowie des flüssig gebliebenen Theiles ausgeführt, deren Resultate jeden weiteren Zweifel ausschliessen.

Die ursprüngliche Flüssigkeit enthielt 79,49 pCt. P und 20,51 pCt. S (gemäss der Formel P_4S).

Der bei 9° auskrystallisirte Theil enthielt 98,01 pCt. P u. 1,81 pCt. S.

Der bei 9° flüssig gebliebene Theil enthielt 75,03 pCt. P u. 24,12 pCt. S.

Der ausgeschiedene Phosphor war offenbar mit Mutterlauge beladen, von der er sich übrigens auf keine Weise trennen liess.

Während aus P_4S beim Abkühlen Phosphor krystallisirt, scheiden sich aus dem zweiten, von Berzelius als chemische Verbindung von der Formel P_2S beschriebenen Sulfide (zu dessen Bereitung gelindes Erwärmen nöthig ist, wenn nicht viel Schwefel ungelöst bleiben soll) beim Erkalten Schwefelkrystalle aus. Dieselben enthalten geringe Mengen Phosphor, sind aber durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff leicht rein zu erhalten. Die Analyse des nicht erstarrten Antheiles ergab

77,87 pCt. P und 22,50 pCt. S.

Auch in Bezug auf das unterphosphorige Sulfid P_2S bin ich also gezwungen, Berzelius' Angaben zu widersprechen, nach denen diese Verbindung in der Temperatur, bei welcher P_4S erstarre, flüssig bleibe und erst in einer Mischung von Kochsalz und Schnee in mikroskopische Krystalle sich verwandle. Wicke[1]) hatte gleichfalls gefunden, dass ein durch Auflösen von Schwefel in P_4S erzeugtes Sulfid bei längerem Verweilen an einem kühlen Orte Schwefel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 86, 115.

krystalle absetze. Ich kann dem beifügen, dass die offenbar von der Temperatur abhängige Zusammensetzung der restirenden Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur der Formel P_4S nicht genügend entspricht, und dass Wicke's Angabe, es hinterbleibe stets P_4S, nur ungefähr richtig ist.

Die Berzelius'schen Schwefelphosphore verhalten sich nach alledem nicht wie chemische Verbindungen. Gegen die etwa noch offenstehende Annahme, dass eine zwischen P_4S und P_2S stehende flüssige Schwefelphosphorverbindung als chemisches Individuum existire, spricht entschieden die Thatsache, dass aus Phosphor und Schwefel auch bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur Körper entstehen, welche schon bei geringer Abkühlung Phosphor ausscheiden. Unter solchen Umständen kann die Verflüssigung beider Elemente unmöglich das Resultat chemischer Attractionen sein.

Verhalten beim Erhitzen.

Dagegen sprechen andere Angaben, welche aus Berzelius' Abhandlung in alle Lehrbücher übergegangen und nie bezweifelt worden sind, sehr bestimmt für die Existenz wirklicher chemischer Verbindungen von den Formeln P_4S und P_2S. Von ersterer wird berichtet, dass sie sich in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas unverändert überdestilliren lasse, von letzterer, dass sie in sauerstofffreier Atmosphäre bei einer niedrigeren Temperatur, wie der Schwefel, in's Sieden komme, dass sie aber einen höheren Siedepunkt als der Phosphor habe. Allein auch diesen Angaben muss ich auf Grund meiner Erfahrungen widersprechen. Weder für die eine, noch die andere „Verbindung" ist der Siedepunkt mit Bestimmtheit angegeben. Ich prüfte darum zunächst das Verhalten der bei gelinder Wärme nach den Formeln P_4S und P_2S dargestellten völlig flüssigen Körper bei allmählich gesteigerten Temperaturen in einem indifferenten Gasstrome, und zwar zunächst in Wasserstoffgas. Schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das mit den beiden Sulfiden in Berührung gewesene, entweichende Gas starken Phosphorgeruch, und bei der Siedetemperatur des Wassers

entführt dasselbe Phosphor in merkbaren Mengen, welcher sich an den kühlen Stellen des Gefässes (ich benutzte hierbei einen mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Probircylinder) als feiner Tröpfchenbeschlag condensirte. Eine Temperatur von 150° genügte, um bei raschem Gasstrome schon nach kurzer Zeit grosse, zeitweilig zurückfliessende Tropfen entstehen zu lassen, die beim Abkühlen fest wurden und sich bei der Untersuchung als schwefelfrei erwiesen. Der entweichende Wasserstoff war bei Anwendung dieser Temperatur mit Phosphorwasserstoffgas beladen, wie schon der Geruch verrieth; zudem entzündete er sich auch nach völliger Abkühlung beim Austreten an die atmosphärische Luft. Abgesehen hiervon waren nach Ersetzung des Wasserstoffs durch Kohlensäure die Erscheinungen ganz die oben beschriebenen. Der indifferente Gasstrom bringt also schon bei Temperaturen, welche weit unter dem Siedepunkte des Phosphors liegen, diesen zum allmählichen Verdampfen — ein Verhalten, das für das freie Element nichts Auffälliges hat, mit der Annahme einer chemischen Bindung des Phosphors jedoch unvereinbar ist.

Es gelang mir nicht, in beschriebener Weise eine vollständige Zerlegung der flüssigen Schwefelphosphore zu erreichen, weil früher oder später, und einige Male schon bei 100°, innerhalb der Flüssigkeiten eine Reaction eintrat, die oft nur in heftigem Emporwerfen der Masse innerhalb des Gefässes, meist aber in zertrümmernder Explosion sich äusserte, und die sich namentlich dann in heftiger und gefahrbringender Weise vollzog, wenn sie erst bei höheren Temperaturen erfolgte. Sie ist es, welche die Angaben einiger Lehrbücher verschuldet, dass die Bildung des flüssigen Schwefelphosphors unter Umständen sich unter heftiger, explosionsartiger Reaction vollziehe; so berichtet Büchner's bekanntes Lehrbuch: „Phosphorsulfuret P_4S entsteht unter heftiger Wärmeentwicklung beim Zusammenreiben der Bestandtheile unter Wasser.“ Der Umstand aber, dass sich diese Reaction auch in den fertig gebildeten, völlig flüssigen Sulfiden P_4S und P_2S durch Erhitzen hervorrufen lässt, lehrt am besten, dass sie mit der Bildung der Flüssigkeiten selbst Nichts zu

thun hat, sondern dass ihre Ursache in einer bisher noch nicht zur Geltung gelangten theilweisen chemischen Vereinigung der Componenten zu suchen ist. Es wird durch diese chemische Reaction ein Phosphorsulfid gebildet, welches mit dem auch bei Anwendung von P_2S überschüssig bleibenden Phosphor ein flüssiges Gemisch zu bilden scheint. Das Verhalten der „explodirten flüssigen Phosphorsulfide“ beim Erkalten wird sehr wahrscheinlich die theilweise erfolgte Vereinigung des Phosphors mit dem Schwefel erkennen lassen; ich bin indess nicht in der Lage, hierüber berichten zu können, da die zur Erlangung genügender Mengen angestellten Versuche an der Heftigkeit der Explosion scheiterten, die den Arbeitenden mit schweren Verbrennungen bedroht.

Indess gelang es einige Male, durch sehr allmähliches Erhitzen geringer Mengen flüssigen Schwefelphosphors im Paraffinbade nach minder heftiger Reaction Phosphor noch weit unter seinem Siedepunkte mittelst des Kohlensäurestroms zu verflüchtigen und einen Rückstand von festem Schwefelphosphor zu erhalten. Der eine dieser Versuche war bei 150° so lange fortgesetzt worden, bis keine Phosphordämpfe mehr entwichen. Die Kugelröhre, in welcher operirt wurde, enthielt dann eine durchscheinend gelbe, amorphe Masse, die etwas härter als Paraffin war und sich bei der Analyse als aus

50,96 pCt. P und 48,23 pCt. S

zusammengesetzt erwies. Da die Formel P_4S_3 56,4 pCt. P verlangt, so schien das Product ein Gemenge von P_4S_3 mit geringen Antheilen eines höheren Sulfids zu sein. Es zeigte das eigenthümliche Verhalten, mit Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur, gerade wie der lösliche Schwefel, zu zerfliessen, doch war die Flüssigkeit stark getrübt. Zwei andere Versuche lieferten gleichfalls gelbe amorphe Rückstände, daneben jedoch, und zwar in den engen Theilen der Kugelröhren, geringe Mengen fast weisser nadliger Kryställchen. Diese letzteren werden beim Erhitzen orangegelb, schmelzen dann und verdampfen unter Bildung eines weissen Sublimates. Die mit 76 Mgrm. ausgeführte Analyse derselben ergab:

57,03 pCt. P und 41,88 pCt. S.

Die Verbindung P_2S_3 enthält jedoch 60,76 pCt. P und 39,24 pCt. S; ich muss darum unentschieden lassen, ob bei der im flüssigen Schwefelphosphor sich vollziehenden Reaction auch P_2S_3 gebildet wird. Dagegen gab die Analyse des einen der gelben Rückstände Zahlen, die der Formel P_4S_3 gut entsprechen, nämlich:

55,88 pCt. P und 44,07 pCt. S.

Die Substanz löste sich leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff und blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Uhrglase in flach aufliegenden Krystallisationen zurück. Nach alledem scheint beim Erhitzen des flüssigen Schwefelphosphors vorzugsweise P_4S_3 gebildet zu werden.

Im Anschluss an diese Versuche sei eine Erscheinung erwähnt, die beim Erhitzen der flüssigen Sulfide im indifferenten Gasstrome stets zu beobachten war. An der Austrittsstelle desselben zeigt sich nämlich ein gelbes Phosphorflämmchen, in welchem die weggeführten Dämpfe unter Entwicklung eines leichten weissen Rauches verbrennen. Dabei ist die Wärmetönung dieses Flämmchens eine überraschend schwache, so dass es Papier nicht zu bräunen vermag und selbst der Hand nur wenig fühlbar ist. Die starke Verdünnung der Phosphordämpfe mag daran ebenso Schuld sein wie der Umstand, dass bei der Verbrennung nur phosphorige Säure entsteht (beim Verbrennen zu P_2O_5 wird die fünffache Wärmemenge erzeugt). Die phosphorige Säure wurde durch Absaugen des weissen Rauches mittelst eines über die Flamme gestülpten Trichters und Durchleiten desselben durch Silberlösung nachgewiesen, wobei binnen Kurzem ein reichlicher Niederschlag von reducirtem Silber entstand. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass diese interessante Erscheinung des „kalten Phosphorflämmchens“ sich ebenso sicher und zugleich bequemer durch Anwendung blossen Phosphors hervorrufen lässt.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

Im Eingange dieser Abhandlung citirte ich zwei in Gmelin-Kraut's Handbuche zu findende Angaben über das Verhalten des flüssigen Schwefelphosphors gegen Lösungs-

mittel überhaupt und gegen Schwefelkohlenstoff insbesondere. Ich muss indess die Behauptung, dass letzterer vorzugsweise den Phosphor ausziehe und den meisten Schwefel in Verbindung mit etwas Phosphor abscheide, als unrichtig zurückweisen. Schwefelkohlenstoff mischt sich mit flüssigem Schwefelphosphor in jedem Verhältniss und verhindert schon in geringen Mengen die Ausscheidung fester Substanzen beim Abkühlen. Allerdings löst Schwefelkohlenstoff den Phosphor reichlicher als den Schwefel, aber im vorliegenden Falle wirkt dem Bestreben des Schwefels, bei niederer Temperatur auszukrystallisiren, die Attraction des Phosphors entgegen; alle drei Bestandtheile der Mischung sind durch gegenseitige Anziehungen an einander gekettet. Wir kennen keine Flüssigkeit, die nur einen der beiden Bestandtheile löste; darum vermischen sich gleich dem Schwefelkohlenstoff alle Lösungsmittel, die etwa in Vorschlag kommen könnten, mit dem flüssigen Schwefelphosphor, ohne eines der Elemente abzuscheiden.

Indess gelingt die Zerlegung wenigstens theilweise mit Hilfe eines complicirteren Verfahrens, dessen Darlegung einige Vorbemerkungen erfordert. Schüttelt man eine concentrirte Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther oder einer anderen mit Schwefelkohlenstoff mischbaren Flüssigkeit, die nur wenig Lösungsvermögen für Schwefel besitzt, so wird der Schwefel zum grössten Theile ausgeschieden, und über ihm befindet sich dann das Flüssigkeitsgemisch, welches je nach der Menge des vorhandenen Schwefelkohlenstoffs grössere oder geringere Mengen Schwefel in Lösung hält. Geringe Mengen dieser Lösungsmittel gehen auch ohne Schütteln, gleichfalls unter Schwefelabscheidung, rasch in die Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung über; so wird bei Zusatz von wenig Chloroform Schwefel in flachen Krystallen niedergeschlagen, die stetig wachsend zu Boden sinken — eine Erscheinung, die mit dem Auskrystallisiren des chlorsauren Kalis beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung einige Aehnlichkeit hat. Auch Petroleumäther zerlegt die Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung in interessanter Weise; schichtet

man nämlich jenen vorsichtig über die Schwefellösung, so sinken von der Trennungsfläche beider Flüssigkeiten in dem Maasse, als die Vereinigung des Petroleumäthers mit dem Schwefelkohlenstoff fortschreitet, nadelige Krystalle von Schwefel stetig nieder. Diese Erscheinungen sind wohl kaum ganz neu; ich glaubte aber, auf sie besonders aufmerksam machen zu dürfen, weil sie für experimentelle Vorführung sehr geeignet und vielleicht auch für die Krystallographie des Schwefels von Bedeutung sind.

Phosphor wird aus seiner Auflösung in Schwefelkohlenstoff durch die genannten Flüssigkeiten in Tröpfchen ausgefällt, die neben Phosphor wechselnde Mengen von Schwefelkohlenstoff enthalten; nach Wiederholung des Verfahrens wird auch dieser Rest aufgenommen und Phosphor in fester Gestalt abgeschieden.

Aus einer Lösung von Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelangt nur dann im Anfang reiner Schwefel zur Ausscheidung, wenn er in bedeutendem Ueberschusse vorhanden ist. Andernfalls sondert sich eine schwefelkohlenstoffärmere Phosphor-Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung ab, die nach gänzlicher Entfernung des Schwefelkohlenstoffes durch Ausschütteln mit dem Fällungsmittel flüssigen Schwefelphosphor zurücklässt, der je nach den verwendeten Phosphor- und Schwefelmengen verschieden zusammengesetzt ist. Der flüssige Schwefelphosphor selbst nun, der für diese Versuche nach den der Formel P_4S entsprechenden Verhältnissen dargestellt wurde, lässt sich durch abwechselndes Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und einem minder guten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, theilweise zerlegen, wie folgender Versuch beweist.

Das Sulfid wurde mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff versetzt und dann mit 2 Vol. Chloroform geschüttelt. Dabei schied sich unter dem Schwefelkohlenstoff-Chloroform-Gemisch scheinbar unveränderter Schwefelphosphor von wenig vermindertem Volumen ab, welcher jedoch ca. $^1/_8$ Vol. Schwefelkohlenstoff enthielt; auch dieser Rest wurde durch Schütteln mit 1 Vol. Chloroform fast ganz entfernt. Das ganze Verfahren wurde ein zweites und drittes Mal wieder-

holt, wobei das Sulfid breiig wurde. Die vierte Wiederholung aber ergab festen Phosphor, und zwar dem Volumen nach ungefähr die Hälfte des angewendeten Schwefelphosphors. Die Analyse desselben ergab

98,53 pCt. P und 0,74 pCt. S.

Ich lasse es bei diesem einen Beispiele bewenden. Von den vielen Methoden, die zur Zerlegung des flüssigen Schwefelphosphors mit Hilfe von Lösungsmitteln versucht wurden, ergab die beschriebene immer noch das beste Resultat, so sehr auch dieses selbst zu wünschen übrig lässt.

Phosphor und Polysulfide.

Bei unparteiischer Behandlung der Frage nach der Natur der flüssigen Phosphorsulfide dürfen einige Thatsachen nicht übersehen werden, die auf den ersten Blick geeignet sind, gegen das durch alle bisherigen Versuche gewonnene Resultat, also für die chemische Individualität dieser Körper zu sprechen. Die erste dieser Thatsachen ist die Entstehung des flüssigen Schwefelphosphors aus Mehrfach-Schwefelkalium und Phosphor, deren Kenntniss wir R. Böttger[1]) verdanken. Dieser sättigte eine alkoholische Schwefelkaliumlösung mit Schwefel, erhitzte darin wohl gereinigten Phosphor zum Schmelzen, schüttelte in einem Arzneiglase tüchtig durch und erhielt nach viertägigem Stehen am dunklen Orte fast wasserhellen Schwefelphosphor. Ich kann dem beifügen, dass auch wässrige Lösungen von Kalium- und Ammoniumpolysulfid an schmelzenden Phosphor Schwefel abgeben, und dass nach einigen Tagen (die Zeit ist von der Temperatur und Concentration der Lösung abhängig) der Phosphor ein Maximum von Schwefel aufgenommen hat, welches, wie folgende Zahlen beweisen, dem der Formel P_4S entsprechenden Schwefelgehalte von 20,52 pCt. nur nahe kommt, nicht aber gleich ist:

---

[1]) Dies. Journ. 12, 358.

Flüssiger Schwefelphosphor aus Phosphor und
1. alkoholischem Kaliumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 18,50 pCt., nach 6 Tagen 19,37 pCt. S,
2. wässrigem Kaliumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 19,08 pCt., nach 6 Tagen 23,57 pCt. S,
3. wässrigem Ammoniumpolysulfid enthielt nach 3 Tagen 22,14 pCt., nach 6 Tagen 24,75 pCt. S.

Dabei ist zu bemerken, dass diese Flüssigkeiten täglich ca. 8 Stunden bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt und öfters durchgeschüttelt wurden. Die auf diese Weise erhaltenen flüssigen Schwefelphosphore verhalten sich ganz wie die unmittelbar aus Phosphor und Schwefel dargestellten. Sie geben beim Erhitzen im indifferenten Gasstrome Phosphor ab und liefern beim Abkühlen Phosphorkrystalle.

Nach den Versuchen Böttger's, welcher nach dem Schütteln das Gefäss bei Sauerstoffzutritt offen stehen liess, muss es ungewiss bleiben, ob auch Phosphor allein dem Polysulfid Schwefel entzieht. Meine Versuche ergeben dies mit Bestimmtheit, da sich bei ihnen die Bildung des Schwefelphosphors in Flaschen vollzog, die fast ganz mit Flüssigkeit gefüllt und durch Korke gut verschlossen waren. Die Bildung des flüssigen Schwefelphosphors aus Phosphor und einer schwefelreichen chemischen Verbindung scheint dafür zu sprechen, dass es chemische Attractionen seien, die beide Elemente zusammenführen. Indess sind Thatsachen bekannt, welche zeigen, dass in analoger Weise Verbindungen durch andere Stoffe zerlegt werden können, ohne dass diese eine chemische Attraction äussern. So verlieren viele krystallwasserhaltige Salze an trockner Luft das Krystallwasser mehr oder minder vollständig, und die zerlegende Kraft ist lediglich in der molecularen Anziehung zu suchen, welche die Luft gegen Wasser äussert. Will man indess die Analogie solcher wasserhaltiger Verbindungen, die ja keine eigentlichen Atomverbindungen sind, mit den Polysulfiden verneinen, so dürfte die Beobachtung Schöne's[1]), dass Alkohol aus einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumpenta-

[1]) Gmelin-Kraut **2**, 38.

überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist.

4) Die Ursache dieser Verzögerung liegt hauptsächlich in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Leipzig, landwirthschaftl.-physiologisches Institut, Februar 1880.

Das specifische Drehungsvermögen der Lactose;

von

Dr. **E. Meissl.**

Ueber die specifische Drehung der Lactose, des Spaltungsproductes des Milchzuckers, finden sich in der Literatur zwei verschiedene Angaben. Nach Pasteur[1]) beträgt dasselbe für die Uebergangsfarbe in frisch bereiteter Lösung + 139,66 und in aufgekochter oder längere Zeit gestandener + 83,22 bei 15°. Nach Fudakowsky[2]) dagegen für den Strahl *D* des Spectrums 3 Stunden nach der Lösung + 99,74 und nach 9 Tagen + 92,83. Lactose, die hier auf die bereits von Soxhlet[3]) beschriebene Weise durch Kochen von Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch Umkrystallisiren aus 75proc. Alkohol und Methylalkohol gereinigt wurde, ergab nicht nur ein von den obigen Angaben abweichendes spec. Drehungsvermögen, sondern auch die Abhängigkeit desselben von der Concentration und Temperatur der Lösung.

Zur Herstellung der Lösung wurde die bei 100° im Vacuum getrocknete Lactose in ein Kölbchen, das bei 17,5° 47,4952 Grm. Wasser fasste, gewogen, in etwa 30 Ccm.

---

[1]) Dies. Journ. **68**, 427.

[2]) Med.-chem. Untersuch. Hoppe-Seyler **1**, 168.

[3]) Soxhlet, dies. Journ. [2] **21**, 227.

Wasser gelöst, frühestens nach 24 Stunden bei 17,5° zur Marke aufgefüllt und das Gewicht der Lösung bestimmt. Der Hals des Kölbchens war 5 Mm. weit, über der Marke trichterförmig erweitert und mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschliessbar. Diese Form des Kölbchens erlaubt ein rasches und leichtes Einfüllen der Substanz und ein genügend genaues Einstellen des Flüssigkeits-Meniscus. Verschiedene Wägungen des mit Wasser von 17,5° gefüllten Kölbchens ergaben Differenzen von 5 bis 8 Mgrm.

Von der gut gemischten Lösung wurde ein Theil zur Bestimmung des spec. Gewichts mittelst des Sprengel'schen Pyknometers verwendet. Das Gewicht des mit Wasser von 17,5° gefüllten Pyknometers schwankte höchstens um Zehntel-Milligramme. Von dem Rest der Lösung wurde ein 200 Mm. langes messingenes Beobachtungsrohr, das von einem Mantel umgeben war, zwischen welchem Wasser von bestimmter Temperatur circuliren konnte, gefüllt und polarisirt. Ein Filtriren der Lösungen war nicht nothwendig, da selbst die concentrirtesten Lösungen stets wasserhell und klar waren. Die Länge des Beobachtungsrohres war nach den Messungen von Starke u. Kammerer in Wien genau 200 Mm. Der Ablenkungswinkel wurde mit einem Wild'schen Polaristrobometer aus der Werkstätte von Schmid u. Haensch in Berlin gemessen und diese Messung häufig mit einem Halbschattenapparat mit Quarzkeilcompensation von derselben Firma bezogen, controlirt. Die Ablesungen geschahen unter Anwendung von Natriumlicht am Wild'schen Apparat in zwei gegenüberliegenden Quadranten in wenigstens 4 Serien von je 10 Einzel-Ablesungen. Letztere differirten um höchstens 0,1°, die Mittel von 10 aber im schlimmsten Falle um 0,05°. Aus den abgelesenen Drehungsgraden wurde mit Hilfe der Formel

$$[\alpha] = \frac{\alpha\,(p+q)\,(1{,}00125)}{p\,.\,d\,.\,e}$$

die specifische Drehung berechnet, wobei:

α = abgelesener Drehungswinkel, d = spec. Gew. bei 17,5°,
p = Gramme Substanz, e = Länge des Beobachtungsrohres.
q = Gramme Wasser.

Um das spec. Gewicht der Lösung auf 4° zu beziehen, wurde dasselbe mit dem Factor 1,00125 multiplicirt. Die Reduction der Gewichte auf den luftleeren Raum unterblieb, ebenso wurde die Ausdehnung des Messingrohres nicht berücksichtigt, da beide Correcturen das Resultat der Beobachtungen sehr unwesentlich abändern könnten.

Zur Untersuchung kamen Lösungen, die von 5—35 Gewichtsprocente mehrfach aus 75proc. Alkohol und Methylalkohol umkrystallisirte Lactose enthielten. Von demselben Präparat (I) wurde eine Partie noch dreimal aus Methylalkohol umkrystallisirt (II) und ergab dieses Product wieder dieselbe spec. Drehung; ein Beweis für die Reinheit des ersten Präparates. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Polarisationen verzeichnet:

No.	Qualität des Zuckers.	p	$p+q$	Spec. Gew. bei 17,5°	α bei 10°	17,5°	20°	30°
1	I	2,3702	48,4282	1,01964	8,18	8,02	7,97	7,78
2	I	4,8989	49,4040	1,04019	17,02	16,69	16,57	16,12
3	I	9,7367	51,2847	1,07979	34,12	33,46	33,23	32,37
4	II	9,6914	51,2465	1,07899	33,91	33,31	33,12	32,28
5	I	19,4263	54,9350	1,15664	69,17	67,78	67,39	65,72

No.	Gewichtsprocente P	$[\alpha]_D$ bei 10° gef.	10° ber.	17,5° gef.	17,5° ber.	20° gef.	20° ber.	30° gef.	30° ber.
1	4,89	82,06	82,18	80,45	80,61	79,95	80,09	78,05	78,00
2	9,92	82,58	82,57	80,97	81,00	80,39	80,48	78,21	78,39
3	18,98	83,32	83,28	81,71	81,72	81,15	81,19	79,05	79,10
4	18,91	83,20	83,28	81,72	81,72	81,26	81,19	79,20	79,10
5	35,36	84,66	84,57	82,96	83,00	82,50	82,48	80,44	80,39

Trägt man die für eine bestimmte Temperatur gefundenen specifischen Drehungen als Abscissen und die Gewichtsprocente Lactose als Ordinaten auf und verbindet die Durchschnittspunkte, so erhält man eine ansteigende gerade Linie; für dieselbe Temperatur nimmt also die specifische

Drehung proportional dem steigenden Gehalte der Lösung an Lactose zu.

Trägt man dagegen die für eine bestimmte Concentration gefundenen spec. Drehungen als Abscissen und die entsprechenden Temperaturen als Ordinaten auf, so erhält man eine absteigende Gerade, d. h. die spec. Drehung der Lactose nimmt bei gleicher Concentration proportional der steigenden Temperatur ab. Berechnet man für diese zwei Geraden und aus diesen eine allgemeine Formal für die spec. Drehung der Lactose, so gelangt man für eine Lösung, die P Gewichtsprocente Lactose enthält, bei der Temperatur t zu folgendem Ausdruck für

$$[\alpha]_D = 83{,}883 - 0{,}0785\,P - 0{,}209\,t.$$

Streng genommen gilt diese Formel nur für Lösungen, die von 4,89 bis 35,36 Gewichtsprocente Lactose enthalten, und bei Temperaturen zwischen 10° und 30°; für alle anderen Concentrationen und Temperaturen aber nur unter der Voraussetzung, dass die spec. Drehung auch ausserhalb der bezeichneten Grenzen proportional der Concentration zu- und proportional der Temperatur abnimmt. Wird unter dieser Annahme $P = 0$, so erhält man die spec. Drehung der Lactose bei unendlicher Verdünnung und für $P = 100$ das spec. Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Lactose, das bei $17{,}5^0 = + 88{,}08$ ist.

Vergleicht man die mit Hilfe obiger Formel berechneten Werthe von $[\alpha]_D$ mit den von Pasteur und Fudakowsky gefundenen, so findet man, dass dieselben den von Pasteur angegebenen bedeutend näher kommen, als den von Fudakowsky ermittelten.

Pasteur bestimmte die spec. Drehung für die Uebergangsfarbe in einer Lösung, die 2,06 Gewichtsproc. Lactose enthielt, und fand bei 15° $[\alpha]_\gamma = 83{,}22$. Für eine Lösung von dieser Concentration berechnet sich nach der von mir entwickelten Formel bei 15° $[\alpha]_D = 80{,}92$. Da die Wellenlänge des mittleren gelben Lichts kleiner ist, als die des Strahls D, so werden die Werthe für α_γ stets grösser als für α_D. Nimmt man an, dass die Lactose dasselbe Dispersionsver-

mögen wie Quarz oder Rohrzucker hat, was ziemlich wahrscheinlich ist, da die Bestimmungen des Drehungswinkels mit dem Apparate mit Quarzkeilcompensation und dem Wild'schen Instrumente sehr gut übereinstimmten, so verhält sich nach Mongolfier $\alpha_D : \alpha_\gamma = 1 : 1{,}129$, und nach L. Weiss bei wässrigen Zuckerlösungen mit 5—19 Grm. in 100 Ccm. $\alpha_D : \alpha_\gamma = 1 : 1{,}034$. Nach dem von Pasteur für α_γ gefundenen Werth ist demnach nach Mongolfier $\alpha_D = 73{,}71$, nach Weiss $\alpha_D = 80{,}48$. Die Differenz zwischen diesen Werthen und den von mir berechneten würde bei einer so verdünnten Lösung einen Unterschied von 0,75° beziehungsweise 0,05° bei dem direct beobachteten Ablenkungswinkel voraussetzen.

Fudakowsky, der die Temperatur, bei welcher die Polarisation vorgenommen wurde, nicht angiebt, fand für eine Lösung, die bei 13° in 100 Ccm. 13,033 Grm. Lactose enthielt, $[\alpha]_D = 92{,}83$. Aus seinen Angaben berechnet sich, mit Benutzung der von mir erhaltenen Zahlen, das spec. Gewicht der Lösung bei 17,5° zu 1,054 und die Gewichtsprocente zu 12,37. In einer solchen Lösung ist nach der von mir entwickelten Formel bei 15° $[\alpha]_D = 81{,}73$, also um 11,1° niedriger, als Fudakowsky angiebt. Diese Differenz würde einen um 1,5° kleineren, direct beobachteten Ablenkungswinkel bedingen. Fudakowsky spricht die Ansicht aus, dass sich das von Pasteur gefundene Drehungsvermögen auf ein Gemisch von Lactose und Dextrose bezieht, wahrscheinlicher ist es aber, dass Fudakowsky nicht mit reinen Substanzen arbeitete, wofür auch die Thatsache zu sprechen scheint, dass er die Lactose blos im 100 Mm.-Rohr polarisirte, was man sonst in der Regel nur bei gefärbten oder nicht genug klaren Lösungen zu thun vorzieht; die Dextrose (das zweite von ihm aus Milchzucker erhaltene Spaltungsproduct) hingegen untersuchte der Genannte im 200 Mm.-Rohr und fand übrigens auch für diesen Zucker ein etwa um 10° höheres Drehungsvermögen.

In Uebereinstimmung mit Pasteur und Fudakowsky wurde auch an den hier untersuchten Präparaten Birotation beobachtet. Das Rotationsvermögen einer frisch bereiteten

Lactoselösung nimmt anfangs sehr rasch ab und wird beim Erhitzen sogleich, bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach 7—8 Stunden constant. Um das anfängliche Drehungsvermögen wenigstens annähernd bestimmen zu können, wurde eine grössere Quantität Lactose einige Minuten mit Wasser geschüttelt, rasch filtrirt und bei 17,5° polarisirt. Aus den abgelesenen Drehungsgraden wurde dann nachträglich die Concentration der Lösung berechnet. Eine auf diese Art bereitete Lösung drehte sofort 38,5°, nach 30 Minuten 33,4, nach 1 Stunde 28,5, nach 7 Stunden 24,1 und nach 24 Stunden ebenfalls 24,1. Für diese Flüssigkeit, die 14,82 Grm. Lactose in 100 Ccm. enthielt, war $[\alpha]_D$ sofort nach Lösung 130°, nach 7 Stunden nur 81,3°. Mehrere andere Lösungen ergaben, auf gleiche Weise untersucht, für $[\alpha]_D$ zwischen 130° und 140° liegende Werthe. Die Concentration der zu diesen Versuchen verwendeten Lösungen wurde nach dem Constantwerden des Drehungsvermögens auf einen der folgenden zwei Wege berechnet.

Um die Gewichtsprocente P Lactose in einer Lösung, welche $\alpha°$ dreht, zu finden, kann man die Formel $P = \frac{100\,\alpha}{L.d.[\alpha]}$ benutzen; führt man in diese Formel für $[\alpha]$ den oben gefundenen Ausdruck für $[\alpha]_D$ bei $t°$ in P-procentiger Lösung ein, so erhält man folgende Gleichung:

$$P = \frac{100\,\alpha}{L.d.(83{,}883 + 0{,}0785\,P - 0{,}209\,t)};$$

setzt man darin:

$$83{,}883 - 0{,}209\,t = A \text{ und}$$
$$0{,}0785 = B,$$

so wird

$$P = \sqrt{\left(\frac{A}{2B}\right)^2 + \frac{100\,\alpha}{B.L.d} - \frac{A}{2B}}\,.^{1})$$

Die Concentration oder den Gehalt an activer Substanz in 100 Ccm. erhält man auch bis auf 0,1 Grm. genau, wenn man annimmt, dass bei 17,5° ein Drehungsgrad innerhalb

---

[1]) d bei 4°.

5° und 15° = 0,620 Grm. Lactose in 100 Ccm. Lösung,
15° „ 30° = 0,615 „ „ „ 100 „ „
30° „ 45° = 0,610 „ „ „ 100 „ „
45° „ 60° = 0,605 „ „ „ 100 „ „

entspricht. Um die Gewichtsmenge Lactose in 100 Ccm. zu finden, hat man also blos die bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit dem entsprechenden Factor zu multicipliren.

Wien, Laboratorium der k. k. landw.-chem. Versuchsstation, September 1879.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure;

von

Leopold Mayer.

Ausgehend von der bekannten Reaction der arsenigen Säure, aus ammoniakalischen Silberlösungen in der Kochhitze metallisches Silber zu reduciren, suchte ich eine bequeme, gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung der arsenigen Säure neben Arsensäure zu gründen.

Die häufig in Anwendung kommende Methode der Fällung des Arsens mit Magnesiasolution als arsensaure Ammon-Magnesia ist nicht frei von Fehlerquellen, welche der Löslichkeit der letzteren entspringen. Auch die Methoden von Vohl und H. Rose sind langwierig und umständlich.

Meine Methode beruht auf folgendem Zersetzungsprocess:

Enthält eine Lösung ausser arseniger Säure keine andere Substanz, welche die ammoniakalische Silberlösung in der Kochhitze reducirt, so geht die Reduction nach folgender Gleichung vor sich:

$$As_2O_3 + 2Ag_2O = As_2O_5 + 2Ag_2.$$

Um die Richtigkeit dieser Gleichung sicherzustellen, wurden abgewogene Mengen reiner arseniger Säure, theilweise für sich, theilweise gemengt mit reiner Arsensäure, durch Ammoniak in Lösung gebracht und nun zur stark ammoniakalischen Lösung Silbernitrat im Ueberschusse hinzugegeben. Nach längerem ($^1/_2$stündigem) Kochen hatte sich das reducirte Silber in Form eines feinen Pulvers abgeschieden und konnte nun abfiltrirt und gewogen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Silbermengen entsprachen genau der angewandten arsenigen Säure (nach vorangehender Gleichung), wie die folgenden Beleganalysen, die zum Theile von Herrn Gust. Weber ausgeführt wurden, zeigen.

Das reducirte Silber muss, ebenso wie bei der Eder'schen Methode, „zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd bei Anwesenheit von organischen Säuren" mit warmem Ammoniak und etwas Salmiak-haltigen Wasser gewaschen werden. Sollte sich jedoch bei der Reduction das Silber theilweise in Form eines Spiegels an die Wandungen des Becherglases absetzen, so braucht man nur diese geringen Mengen in Salpetersäure zu lösen, das Silber als Chlorsilber zu fällen und dann als solches zu der Hauptmasse des Silbers hinzuzufügen, denn diese kleinen Quantitäten Chlorsilber werden beim Glühen durch die Kohle des Filterchens zu Silber reducirt.

Die Bestimmung der arsenigen Säure ist auf diese Weise äusserst leicht und sicher auszuführen und kann in sehr kurzer Zeit beendigt sein. Will man diese Methode auf die Bestimmung von arseniger Säure neben Arsensäure anwenden, so bestimmt man durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung die arsenige Säure, welche nach der Reduction des Silbers in Arsensäure übergeht und nun gemeinschaftlich mit der ursprünglich vorhandenen Arsensäure bestimmt werden kann. Aus der Differenz ergiebt sich dann die Menge der letzteren.

Selbstverständlich kann auch Arsensäure nach der beschriebenen Methode bestimmt werden, nach vorhergegangener Reduction zu arseniger Säure.

Beleganalysen:

No. 1. As_2O_3 genommen: 0,4442 Grm. } Differenz: — 0,0006 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,4436 „
Ag gefunden: 0,9675 Grm.

No. 2. As_2O_3 genommen: 0,1587 Grm. } Differenz: — 0,0004 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,1583 „
Ag gefunden: 0,3455 Grm.

No. 3. As_2O_3 genommen: 0,2005 Grm. } Differenz: — 0,0008 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,1997 „
Ag gefunden: 0,4357 Grm.

No. 4. As_2O_3 genommen: 0,1981 Grm.
As_2O_5 „ 0,9356 „ } Differenz: — 0,0008 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,1973 „
Ag gefunden: 0,4305 Grm.

No. 5. As_2O_3 genommen: 0,145 Grm. } Differenz: + 0,001 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,146 „
Ag gefunden: 0,3187 Grm.

No. 6. As_2O_3 genommen: 0,0750 Grm.
As_2O_5 „ 0,3865 „ } Differenz: — 0,0007 Grm.
As_2O_3 gefunden: 0,0743 „

Wie die Beleganalysen zeigen, liefert diese Methode ganz befriedigende Resultate.

Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. J. J. Pohl, an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Wien, im April 1880.

Synthese der Citronensäure;

von

E. Grimaux und **P. Adam.**

(Auszug aus Compt. rend. **90**, 1252.)

Die Verfasser haben die künstliche Bildung von Citronensäure, welche bislang nur als Naturproduct bekannt war, aus dem β-Dichloraceton (dem sog. symmetrischen Dichloraceton), $\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}CO$, bewerkstelligt. Der Gang der

Versuche ist folgender: Durch Vereinigung des β-Dichloracetons mit den Elementen eines Moleküls Cyanwasserstoff entsteht ein Dichloracetoncyanhydrin, welches, mit starker Salzsäure behandelt, in Dichloroxyisobuttersäure (Dichloracetonsäure) übergeht. Folgende Gleichungen erläutern diese beiden Reactionen:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right\} CO + HCN = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\\HO\end{matrix}\right\} CCN.}_{\text{Dichloracetoncyanhydrin}}$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\\HO\end{matrix}\right\} CCN + 2H_2O + HCl = H_4NCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\\HO\end{matrix}\right\} CCOOH.}_{\text{Dichloroxyisobuttersäure}}$$

Zur Gewinnung des Dichloracetoncyanhydrins wird das Dichloraceton mit concentrirter wässriger Blausäure einige Zeit im Wasserbade erhitzt; die entstehende Verbindung ist krystallinisch, wird aber, ohne isolirt zu werden, in die Dichloroxyisobuttersäure umgewandelt, welche, der sauren Lösung mit Aether entzogen, in durchsichtigen, zwischen 90° und 92° schmelzenden Tafeln krystallisirt; sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und ist bei vorsichtigem Erhitzen partiell sublimirbar.

Zur Umwandlung dieser Dichloracetonsäure wird ihre wässrige Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und nach Zusatz von 2 Mol. Cyankalium erhitzt. Die resultirende Flüssigkeit, welche neben Chlorkalium das dicyanacetonsaure Kali enthält, sättigt man mit Salzsäuregas und erhitzt sie 15 Stunden lang im Wasserbade. Nachdem dieselbe sodann im Vacuum concentrirt ist, wird sie mit Kalkmilch behandelt; das entstehende Kalksalz ist das der Citronensäure, welche selbst durch Zerlegen desselben mit Schwefelsäure und Einengen des Filtrates im Vacuum in reinem Zustande gewonnen wird. Die soeben beschriebene Ueberführung der Dichloroxyisobuttersäure in Citronensäure lässt sich durch folgende Gleichungen illustriren:

$$\left.\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\\HO\end{matrix}\right\}CCOOK + 2KCN = 2KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_2CN\\CH_2CN\\HO\end{matrix}\right\}CCOOK.}_{\text{Dicyanoxyisobuttersaures Kali}}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_2CN\\CH_2CN\\HO\end{matrix}\right\}CCOOK + 4H_2O + 3HCl = 2H_4NCl + KCl + \left.\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\\HO\end{matrix}\right\}CCOOH.$$

Die Citronensäure kann nach dieser Entstehungsweise als zweifach-carboxylirte Oxyisobuttersäure definirt werden; man kann sie auch, wie folgt, formuliren: $\left\{\begin{matrix}CH_2, COOH\\C(OH)COOH.\\CH_2COOH\end{matrix}\right.$

Anm. I. Es sei auf eine kurze Arbeit von Glutz und Fischer: Ueber Chlor- und Cyanacetone (dies. Journ. [2] **4**, 52) hingewiesen, welche die Herren Grimaux und Adam nicht gekannt zu haben scheinen: eine auffällige Wahrnehmung, weil die spärliche Literatur über das β-Dichloraceton mit eben jener Untersuchung anhebt. Von Interesse ist ferner der Umstand, dass Gl. u. F. S. 56 genau die gleichen Ideen ausgesprochen haben, welche, durch den frühzeitigen Tod von Glutz unausgeführt geblieben, jetzt nach 9 Jahren von Grimaux und Adam realisirt sind. E. v. M.

Anm. II. Grimaux und Adam vindiciren S. 1253 ihrer Abhandlung den Herren Dumas, Malaguti und Leblanc die Entdeckung der Methode, Cyanüre durch Verseifung, wie sie es nennen, in Carboxylverbindungen überzuführen. Dieselben haben demnach ebensowenig wie von der oben citirten Abhandlung der Herren Glutz und Fischer, auch von meiner 1877 in Bd. **16**, S. 30 dieses Journals veröffentlichten Benachrichtigung Notiz genommen, dass Frankland und ich, nicht Dumas, die Entdecker der bemerkenswerthen Umwandlung des Cyanäthyls in Propionsäure sind, und dass Dumas, welcher selbst zugesteht, von dieser unserer Entdeckung in London, wo wir am 19. April 1847 der Chemical Society durch Vortrag davon Mittheilung machten, Nachricht erhalten zu haben, eben diese Entdeckung über ein halbes Jahr später in den Compt. rend. mit Malaguti und Leblanc als die seinige veröffentlicht hat. H. K.

Erwiederung auf Hrn. W. Hempel's Abwehr;

von

Ernst von Meyer.

Herr W. Hempel hat in dem vor einigen Tagen ausgegebenen Hefte No. 9 der Berliner Berichte (S. 994 ff.) einen „Zur Abwehr gegen die Herren H. Kolbe und E. von Meyer" betitelten Aufsatz veröffentlicht, welcher das chemische Publikum glauben machen soll, er, W. Hempel, habe in allen den Punkten, welche von H. Kolbe und mir kürzlich[1]) als falsch nachgewiesen worden sind, das klarste Recht auf seiner Seite. — Wiewohl jeder vorurtheilsfreie Leser die Schwächen der Hempel'schen Versuche und seiner neuesten Argumente ohne Weiteres erkennen wird, so halte ich doch für angezeigt, auf einige Punkte seiner jüngsten Publication hinzuweisen, um zu zeigen, dass dieselbe einer eingehenden Kritik nicht werth ist.

Herr H. scheut sich nicht, unsere Art, zu kritisiren und zu experimentiren, durch allerlei Wendungen zu verdächtigen, um so den Schein des Rechts für sich zu gewinnen. Man lese z. B. seine Rechtfertigung bezüglich des Versuches, Milchsäure zum Verdrängen der Salicylsäure aus der Lösung von phosphorsaurem Natron anzuwenden (S. 996 ff.). Herr H. hält uns vor, Milchsäure sei in dieser Lösung gar nicht in freiem Zustande vorhanden! Er vergisst oder verschweigt vielmehr die Anwesenheit der beträchtlichen Menge Salicylsäure, welche — wie unser Versuch S. 392 Anm. unserer Abhandlung lehrt — einen Theil der Milchsäure aus ihren Verbindungen ausscheidet, so dass also bei dem obigen Versuche H.'s freie Milchsäure vorhanden gewesen ist.

Zur Discreditirung unserer Versuche weist Herr H. nach, dass Salicylsäure durch anhaltendes Trocknen bei 40° beträchtlich an Gewicht verliert; er lässt durchblicken, dass

---

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 385 ff.

wir in Folge dieses Verhaltens zu geringe Werthe gefunden haben. — Dem gegenüber ist zu bemerken, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen (zweistündiges Erwärmen auf 40°) die Salicylsäure keinen merklichen Gewichtsverlust erleidet, wie wir durch sorgfältige Versuche zuvor ermittelt hatten.[1])

Herr H. sagt S. 999 im Anschluss an seine in Intervallen von 12 (!) Stunden ausgeführten und über 8 Tage ausgedehnten Trocknungsversuche, „dass man beim Trocknen bei 40°, eben wegen der Tension der Salicylsäure, jeden Werth erlangen kann, den man zu erlangen wünscht." Dass auf solche Art Versuche verdreht werden, um sie in passender Weise zu interpretiren, das hat Herr H. schon früher gezeigt, als er unsere Versuche, die Ausschüttelung salicylirter Würze mit Aether betreffend, auf Grund einer total falschen Rechnung zu deuten wusste. Es ist kaum glaublich, dass er diese letztere auch jetzt noch als zulässig aufrecht zu erhalten sucht. Man vergleiche seine geschraubte Darlegung mit unserer Kritik (a. a. O. S. 401).

Wer von den Fachgenossen sich für die beregte Angelegenheit interessirt, möge unsere Versuche wiederholen! Die Cardinalfrage, von welcher ausgehend unsere Versuche angestellt worden sind, ist die: Wird Salicylsäure von den Bestandtheilen der Bierwürze so fest gebunden, dass sie darin nicht mehr antiseptisch wirkt? Diese Frage haben wir durch zahlreiche, exacte Versuche bejaht, und so die Beobachtung erklärt, dass zur Hemmung der Gährung in Bierwürze grössere Mengen Salicylsäure erforderlich sind, als für reine Zuckerlösung.

Leipzig, 29. Mai 1880.

---

[1]) Als Beleg diene ein solcher Versuch:

Gewicht der trocknen Salicylsäure:	1,3008 Grm.
Nach $2^1/_2$ stündigem Erwärmen auf 40—42°:	1,3002 „
Nach nochmaligem $2^1/_2$ stünd. Erwärmen:	1,3000 „

Die Substanz wurde sodann in Aether gelöst, dieser allmählich verdunstet; der Rückstand, bei 40° $1^1/_2$ Stunde getrocknet, wog 1,3010 Grm., nach 3stündigem Erwärmen auf 43° 1,3008 Grm.

Vorstehende „Erwiederung auf Hrn. W. Hempel's Abwehr" war zur Veröffentlichung durch die Berichte der chemischen Gesellschaft in Berlin bestimmt, in welchen Hempel's Abwehr Aufnahme gefunden hat. Obgleich letztere gegen Prof. Kolbe und gegen mich zugleich gerichtet war, so habe ich die Erwiederung allein verfasst und am 30. Mai der Redaction der Berichte mit der Bitte um baldigen Abdruck übersandt, nachdem Prof. Kolbe mündlich mir erklärt hatte, mit Hrn. Hempel, welcher fortfahre, unsaubere Waffen zu gebrauchen, sich nicht weiter befassen zu wollen. — Mein Manuskript ist mir gestern mit folgendem Schreiben zurückgesandt worden:

Berlin, den 12. Juni 1880.

An
Herrn Professor Dr. v. Meyer.

Nach Ansicht der Publicationscommission ist Ihre zum Abdruck in den Berichten bestimmte Abhandlung: „Erwiederung auf Herrn W. Hempel's Abwehr" in der beigebrachten Form zur unveränderten Aufnahme nicht geeignet.

Wir müssen Sie ersuchen, die betreffenden Bemerkungen rein sachlich zu halten. Der Redacteur der „Berichte".

Wichelhaus.

Ich überlasse es den Lesern, zu beurtheilen, ob meine Replik etwas enthält, was gegen die „Form" mehr verstösst, als Hempel's Abwehr, welche unbeanstandet von der Redaction der Berichte aufgenommen ist, ob die, Hempel von mir gemachten, sachlich begründeten Vorwürfe, dass er meine und Kolbe's Art, zu kritisiren und zu experimentiren, durch allerlei Wendungen zu verdächtigen gesucht habe, um den Schein des Rechts für sich zu gewinnen, dass er zur Discreditirung unserer Versuche unzutreffende Argumente heranziehe, dass seine Darlegung eine geschraubte sei, und dass er, was wir ihm nachgewiesen haben, unsere Versuche verdrehe, um sie in passender Weise zu interpretiren — gegen die von der Redaction der Berichte verlangte Form mehr verstösst, als die von der nämlichen Redaction als zulässig befundenen persönlichen Ausfälle Hempel's: z. B. die Stellen,

wo derselbe S. 995 der Berichte unseren Aufsatz eine Aeusserung verletzter Eigenliebe nennen darf, und wo er sagt, dass „der gesammten chemischen Welt die Schreibweise des Herrn Kolbe zu sehr bekannt sei, als dass der im einzelnen Falle von ihr Betroffene es noch nöthig hätte, den ihm angethanen Unglimpf besonderer Beachtung werth zu halten."

Man lernt hieraus, wie weit die Unbefangenheit und Unparteilichkeit der Redaction, resp. Publicationscommission der Berliner Berichte geht, und welcher Geist an der Centralstelle der chemischen Gesellschaft herrscht. — Dass ich nicht länger Mitglied dieser Gesellschaft sein mag, ist selbstverständlich.

Leipzig, am 13. Juni 1880. E. v. M.

Notiz über antimonhaltigen Braunstein;

von

H. Reinsch.

Durch die saure Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Chlors mittelst Salzsäure erhalten wurde, liess ich Schwefelwasserstoff strömen; es entstand dabei ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag, welchen ich zuerst für Schwefelarsen hielt; als ich hierauf die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnte und wiederholt das Gas durchströmen liess, wurde ein schmutzig rothbrauner Niederschlag erhalten, welcher sich nach dem Auswaschen als Schwefelantimon erwies. Ich konnte leider nicht erfahren, woher der verwendete Braunstein bezogen worden war; in reinem Pyrolusit konnte ich keinen Antimongehalt auffinden.

Zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure;

von

H. Kolbe.

Nachtrag.

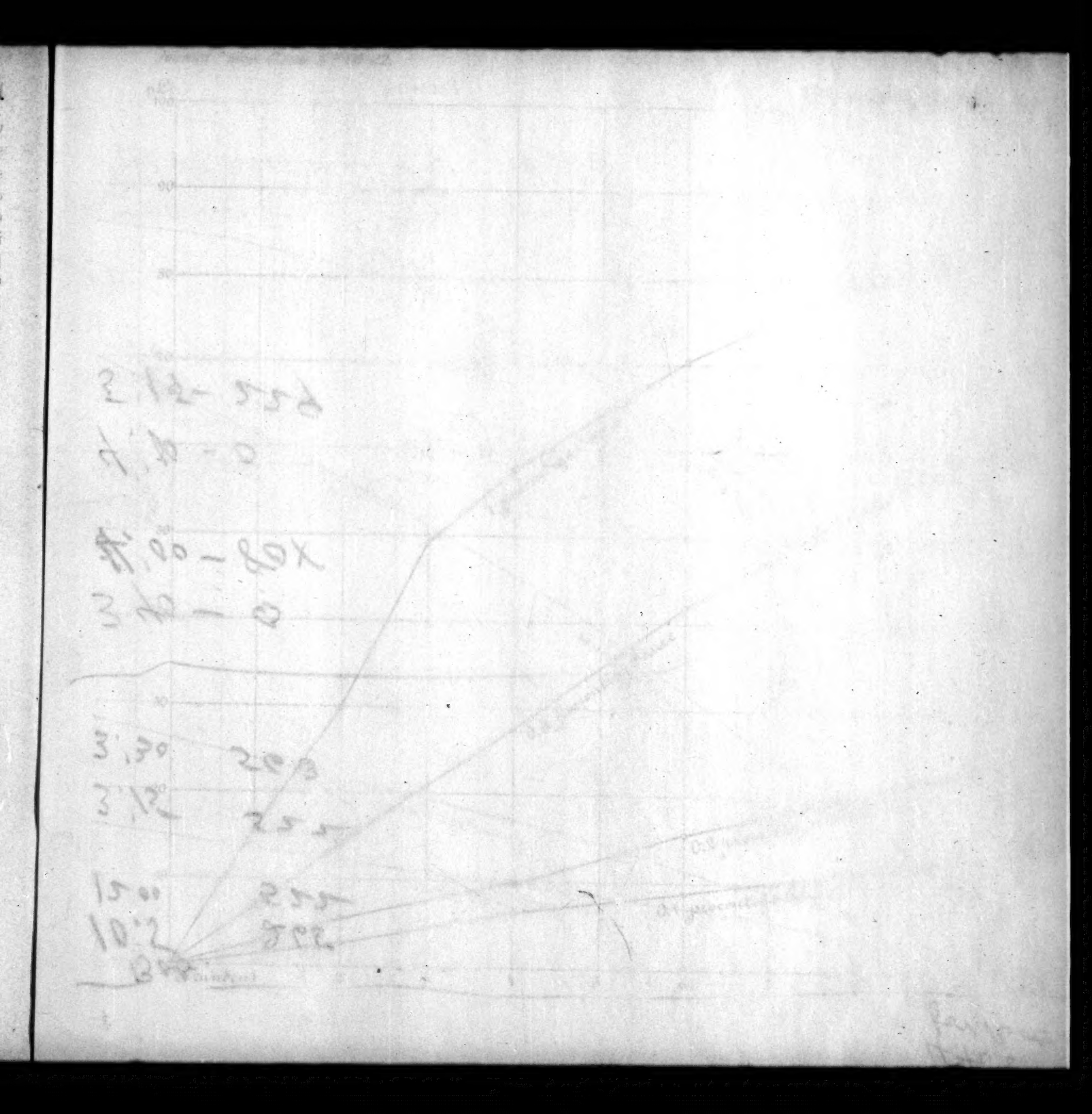
In Bd. 21, S. 443 dieses Journals theilte ich unlängst die Beobachtung mit, dass das Holz die Fähigkeit hat, damit in Berührung befindliche wässrige Salicylsäure zu vernichten, und dass in Folge dessen Wasser, welches kleine Mengen Salicylsäure gelöst enthält, in hölzernen Fässern nach längerer Zeit ebenso dem Verderben unterliegt, wie das nicht salicylirte Wasser.

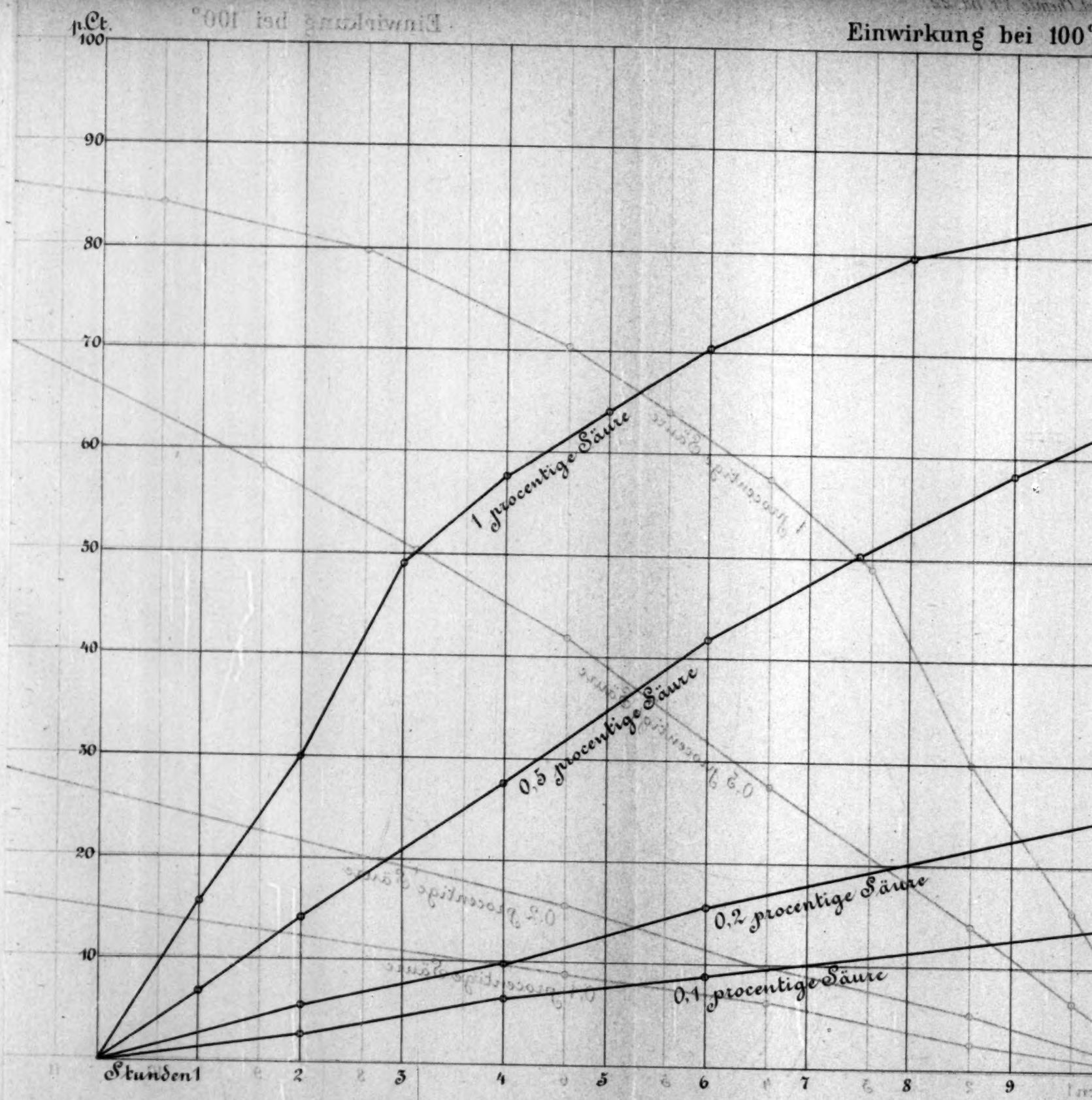
Das scheint im Widerspruch mit der Erfahrung zu stehen, dass in Fässern lagernder Wein und Bier durch Salicylsäure vor dem Verderben geschützt werden.

Zu diesem scheinbaren Widerspruch habe ich selbst Veranlassung gegeben dadurch, dass ich in jener ersten Mittheilung zu bemerken vergass, dass die von mir mit salicylirtem Wasser gefüllten Fässer, um die Verhältnisse denen auf dem Schiffe möglichst anzupassen, unvollkommen verschlossen blieben.

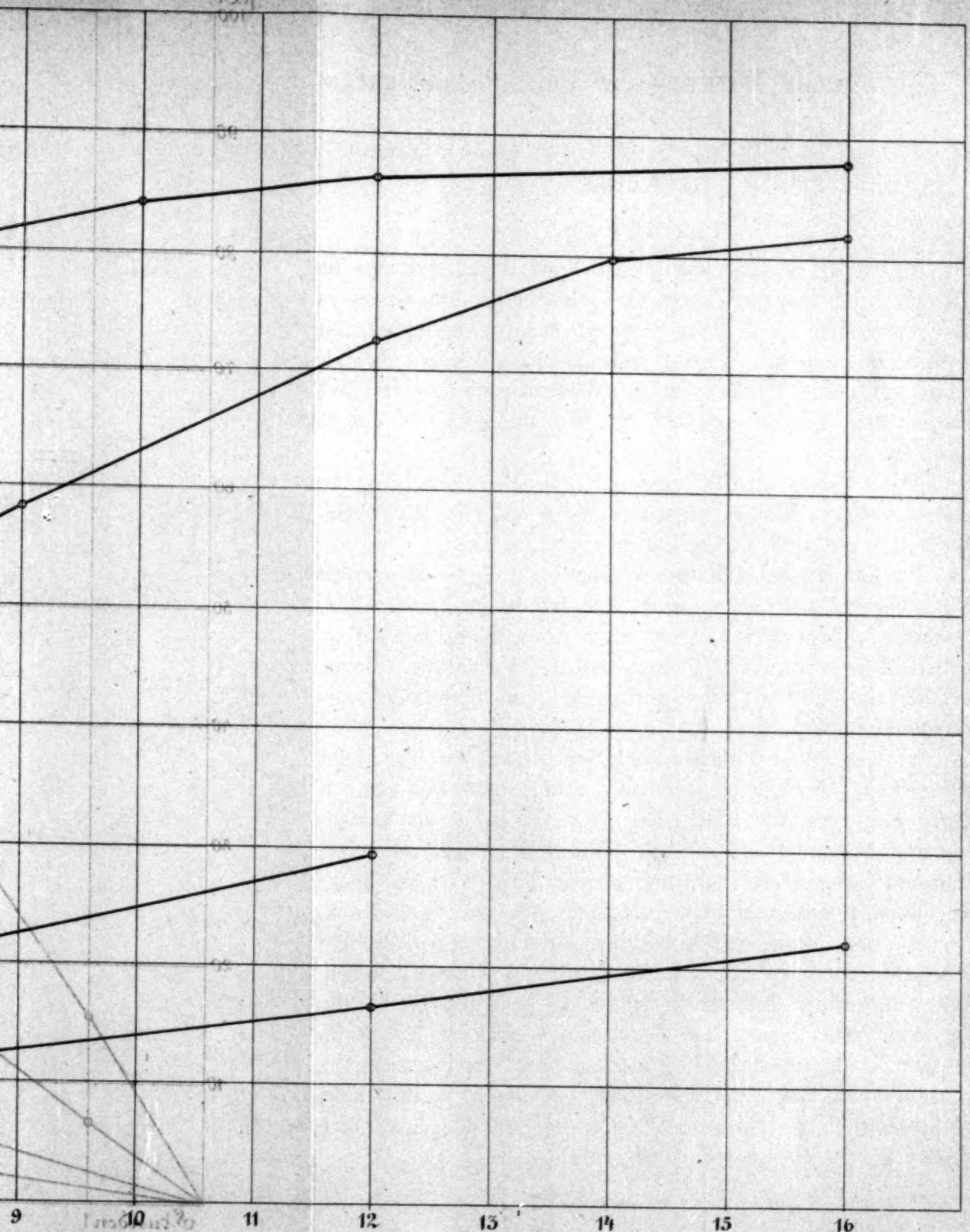
So lange dieses Wasser noch Salicylsäure enthält, bleibt es vor dem Verderben geschützt; wenn später die Salicylsäure vom Holz consumirt ist, können die in das unvollkommen geschlossene Fass aus der Luft hinein gelangenden, Fäulniss erregenden Stoffe ungehindert ihre Wirkung üben: das Wasser bekommt dann üblen Geruch und Geschmack.

Anders, wenn dem Verderben unterliegende salicylirte Flüssigkeiten in dicht verschlossenen Fässern liegen. Die Salicylsäure bewirkt während des Liegens Zerstörung der darin vorhandenen, die Zersetzungen einleitenden Stoffe in dem Grade, dass, wenn sie hernach von der Holzsubstanz consumirt ist, und wenn neue Pilze von aussen in das dicht schliessende Fass nicht eindringen, der flüssige Inhalt der Fässer keiner Zersetzung mehr unterliegt.

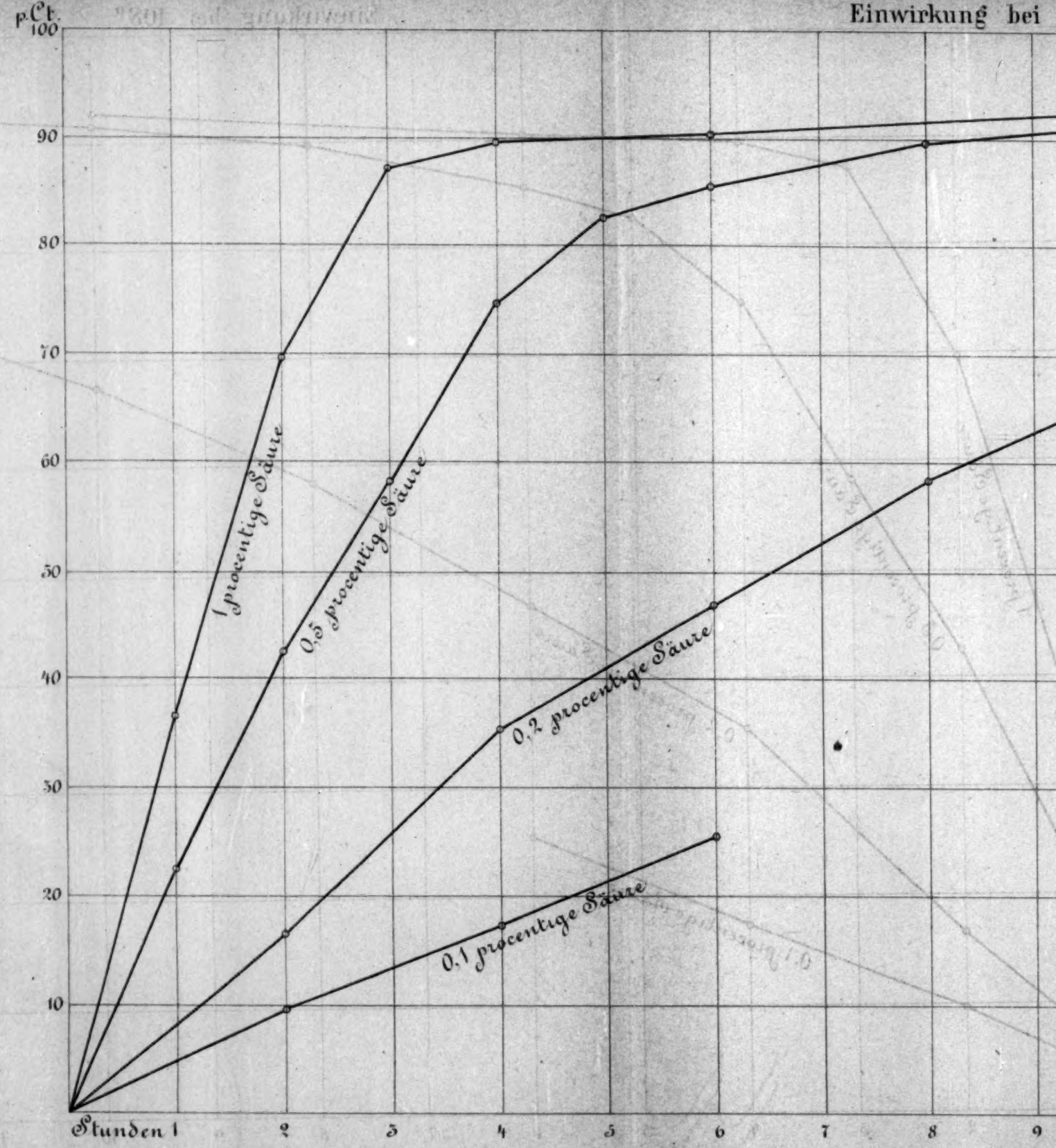



p.Ct.
Einwirkung bei 100°
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1 procentige Säure
0,5 procentige Säure
0,2 procentige Säure
0,1 procentige Säure
Stunden
1
2
3
4
5
6
7
8
9

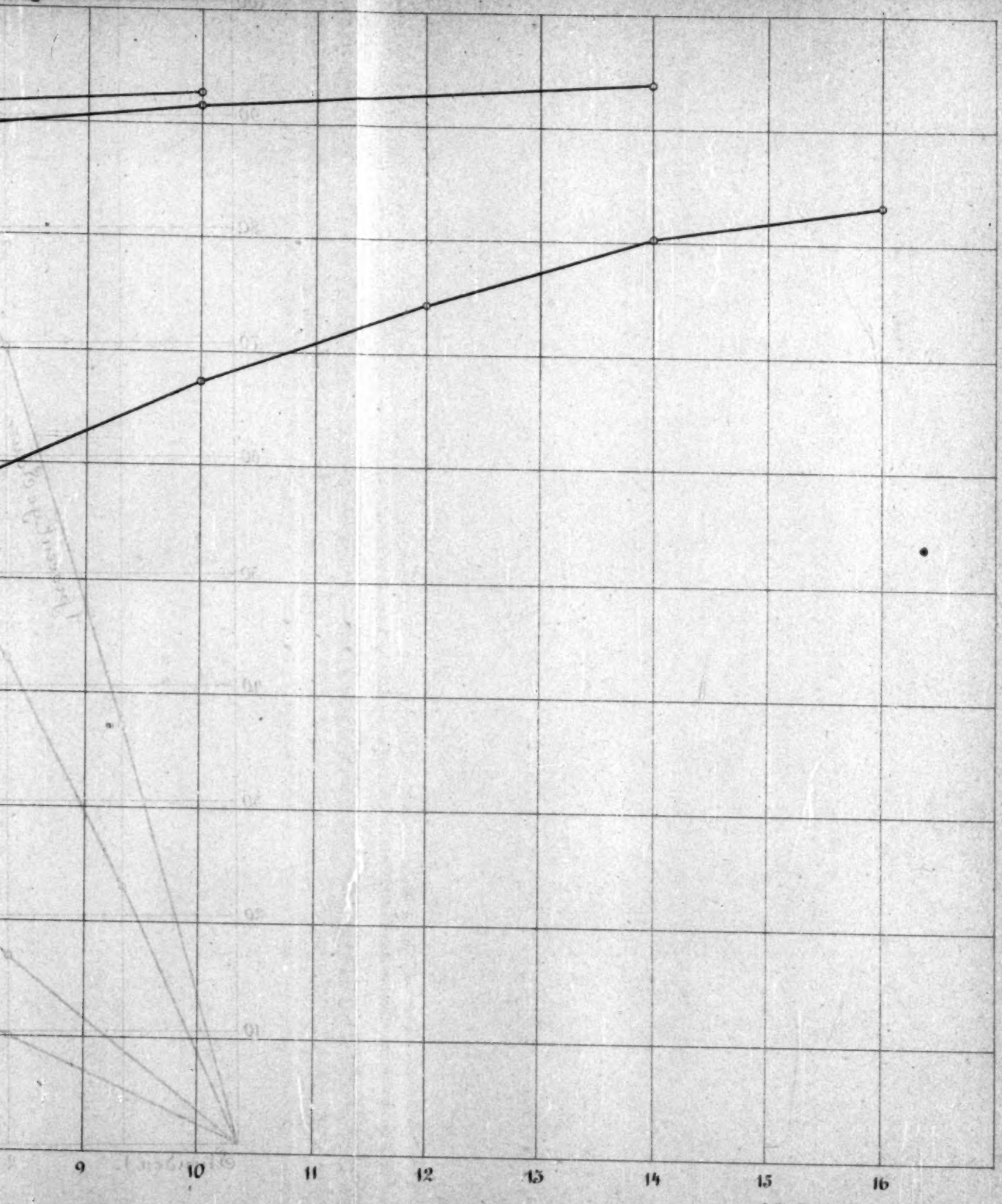
bei 100°



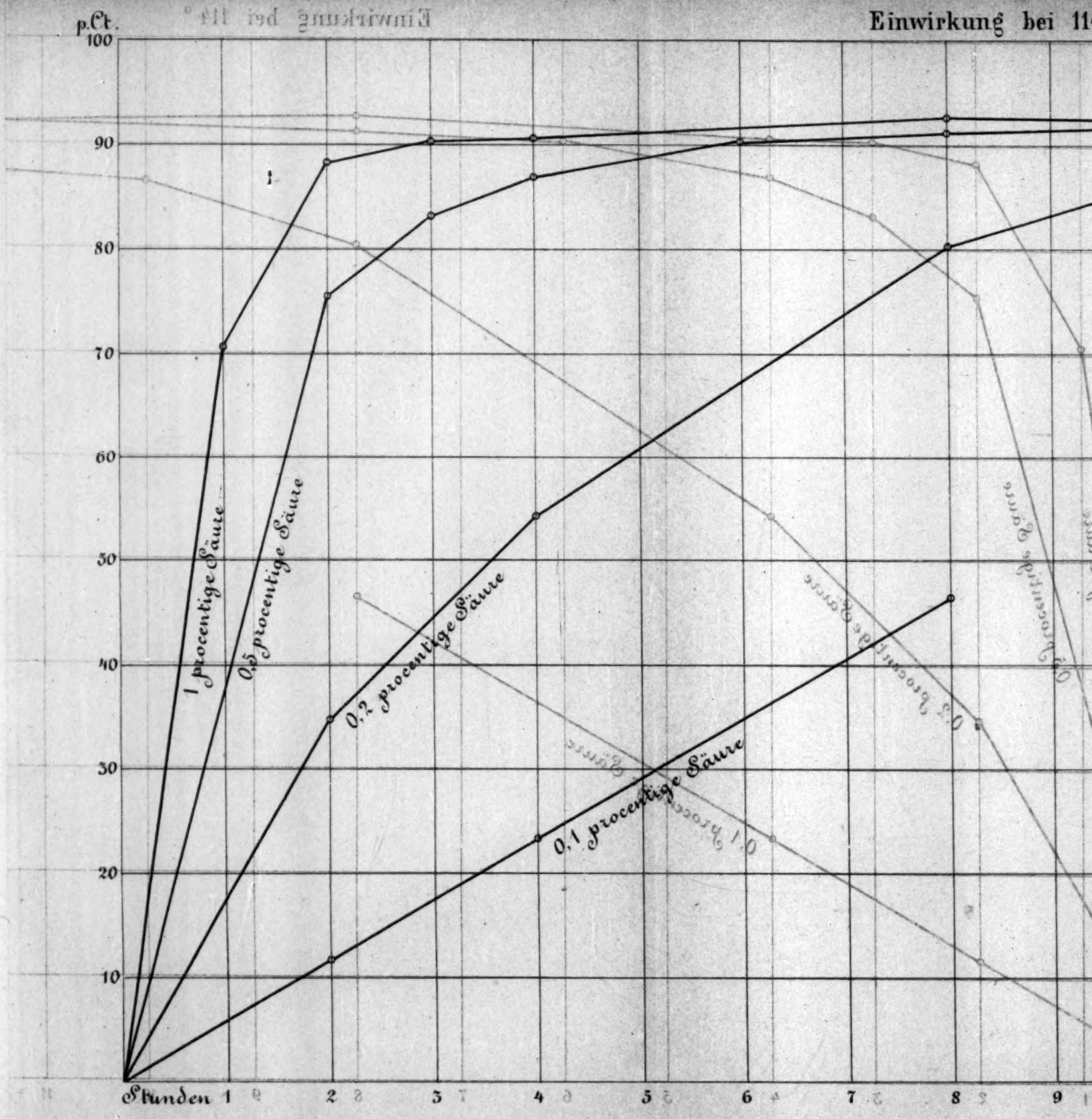
Lith. v. Eschebach & Schaefer, Leipzig.


Einwirkung bei
p.Ct.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1 procentige Säure
0,5 procentige Säure
0,2 procentige Säure
0,1 procentige Säure
Stunden 1
2
3
4
5
6
7
8
9

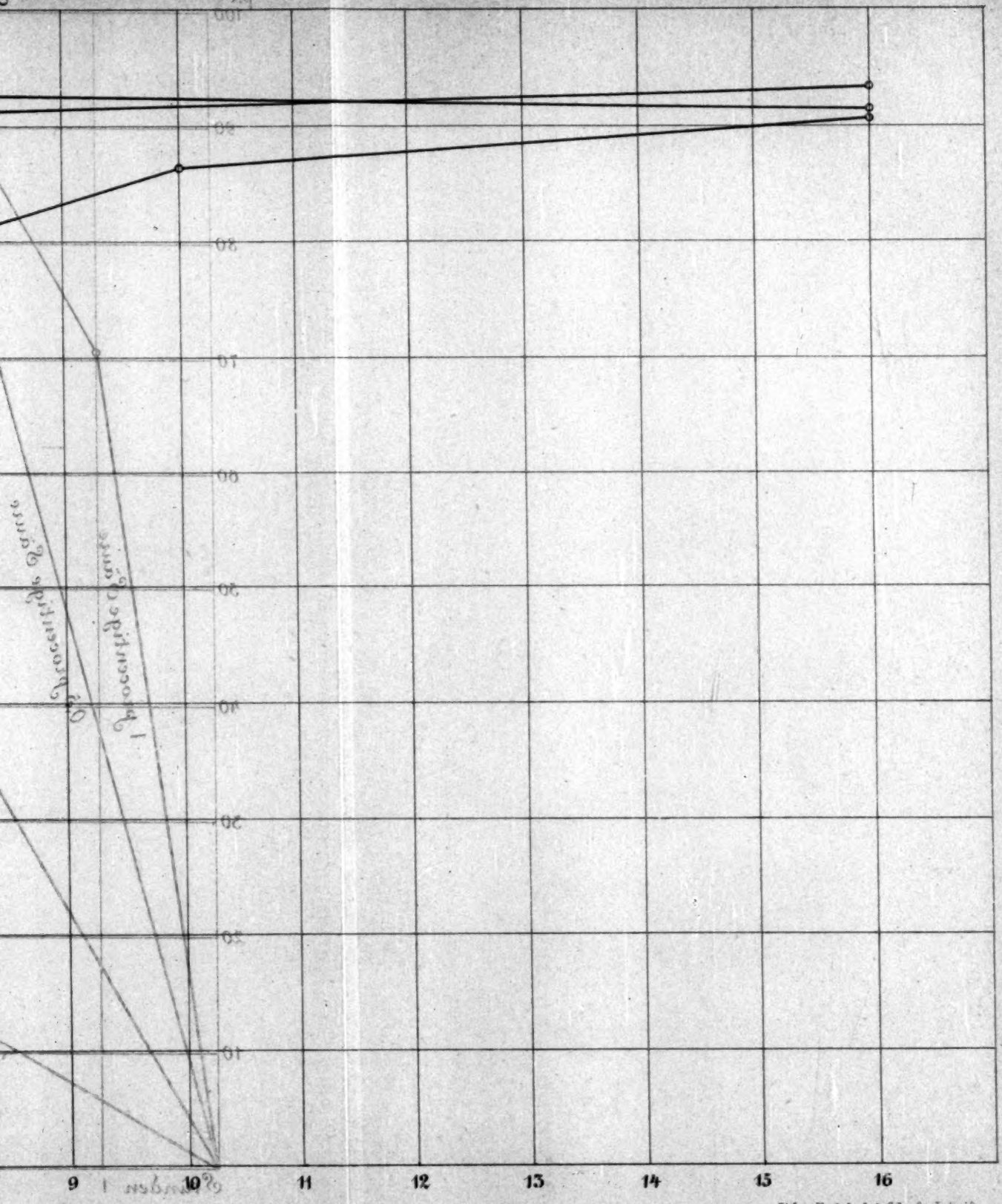
ung bei 108°



Lith. v. Eschebach & Schaefer, Leipzig


p.Ct.
Einwirkung bei 11
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1 procentige Säure
0,5 procentige Säure
0,2 procentige Säure
0,1 procentige Säure
Stunden
1
2
3
4
5
6
7
8
9

bei 114°



Lith. v. Eschebach & Schaefer, Leipzig

sulfid wasserhaltiges Tetrasulfid fällt, indem er Schwefel (und Polysulfid) auflöst, wohl den sichersten Beweis liefern, dass Mehrfach-Schwefelkalium durch Körper zerlegt werden kann, welche dabei nur als Lösungsmittel wirken.

Wie ich gefunden habe, entsteht auch aus Wasserstoffsupersulfid und Phosphor flüssiger Schwefelphosphor. Zunächst vereinigt sich der Phosphor mit dem darin gelösten überschüssigen Schwefel, und erst dann vollzieht sich die Zersetzung des Sulfides selbst, wie dies die eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung kundgiebt. Bei 15° ist die Gasentwicklung spärlich, bei 35° aber lebhaft, während reines Supersulfid allein bei dieser Temperatur nur langsam zerfällt. Schwefelphosphor ist übrigens in jedem Verhältniss mit Wasserstoffsupersulfid mischbar. Die Zerlegung des unbeständigen Wasserstoffsupersulfids durch Phosphor hat weniger Auffallendes als die des Kaliumpolysulfids. Doch lässt sich auch diese, wie gezeigt wurde, mit der Auffassung der flüssigen Phosphorsulfide als Gemisch recht wohl in Einklang bringen. Die Aufnahme ungefähr gleicher, etwa der Formel P_4S entsprechender Schwefelmengen aber bedeutet nichts Anderes, als dass das gegenseitige Lösungsbestreben beider Componenten für gleiche Temperaturen dasselbe ist. Dass beide bei verschiedenen Temperaturen in verschiedenem Grade fähig sind, einander in Lösung zu halten, geht aus dem früher über das Verhalten der „Verbindungen“ P_4S und P_2S beim Abkühlen Gesagten zur Genüge hervor.

Die Zersetzung, welche die flüssigen Schwefelphosphore durch Wasser und namentlich durch Wasserdampf erleiden, ist die zweite, die chemische Individualität dieser Körper nur scheinbar stützende Thatsache. Weder Schwefel noch Phosphor zerlegen für sich allein das Wasser, und es erscheint auf den ersten Blick auffallend, dass ein blosses Gemisch beider zu solcher Zersetzung fähig sein sollte. Es giebt indess mehrere Beispiele, welche zeigen, dass zwei nur gemeinsam auf einen dritten einwirkende Stoffe dies keineswegs nur dann zu thun vermögen, wenn sie chemisch verbunden sind. Die Anführung der bekannten Reaction:

$$3\,C + 6\,Cl + Al_2O_3 = Al_2Cl_6 + 3\,CO$$

wird auch ohne weitere Darlegung das Gesagte bestätigen.

Die Zersetzung des flüssigen Schwefelphosphors durch Wasser spricht also mit ebenso wenig Bestimmtheit für deren chemische Individualität, wie ihre Entstehung aus Alkalipolysulfid und Phosphor.

Wenn nun aber die flüssigen Phosphorsulfide keine chemischen Verbindungen sind, zu welcher Klasse von Stoffaggregationen gehören sie dann? Wie in den Auflösungen in Schwefelkohlenstoff erreichen Schwefel und Phosphor in diesen Körpern die Grenze ihrer physischen Theilbarkeit, und wie bei Lösungsvorgängen nur einer von zwei Stoffen den festen Aggregatzustand einbüsst, da der andere bereits flüssig ist, so sind es hier beide Componenten, welche durch eine gegenseitige Anziehung ihrer Moleküle aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen. Eben so wenig ein mechanisches Gemisch wie eine chemische Verbindung reiht sich der flüssige Schwefelphosphor zur grossen Zahl der mannigfaltigen Stoffgruppirungen, die ihre Entstehung molecularen Kräften verdanken, ohne dass sie Molekülverbindungen im Sinne der modernen Chemie wären.[1]) Unter diesen Stoffgruppirungen, denen C. Jakob ein aufklärendes Schriftchen[2]) gewidmet hat, und für die vielleicht im Gegensatz zu den Molekülverbindungen und den mechanischen Gemengen der Ausdruck „mechanische Verbindungen“ passend ist, stehen die Lösungen dem flüssigen Schwefelphosphor am nächsten. Kennen wir doch auch Fälle, dass Lösungen unmittelbar aus festen Componenten hervorgehen. Die Verflüssigung fester, in Wasser löslicher Salze in Berührung mit Eis bietet eine vollkommene Analogie zur Bildung des flüssigen Schwefelphosphors aus seinen Elementen.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

---

[1]) A. Naumann, Allg. u. phys. Chem., S. 80.

[2]) Dr. C. Jakob, Molekularanz. u. Molekülverb. Stuttgart.

Ueber das Atomgewicht des Antimons;

von

R. Schneider.

Hr. Kessler hat in einer unter dem Titel: „Ist das Atomgewicht des Antimons 120 oder 122?“ im vorigen Jahre erschienenen Broschüre[1]) die sämmtlichen auf das Atomgewicht des Antimons bezüglichen Arbeiten aus früherer und neuerer Zeit einer kritischen Betrachtung unterzogen. Er ist dabei zu dem Schlusse gekommen, dass die schon vor langer Zeit von mir, neuerdings auch von Cooke gefundene Zahl 120 unrichtig, dass dagegen die Zahl 122, die Dexter und Dumas erhielten und zu der auch er (Hr. Kessler) selbst auf maassanalytischem Wege gelangte, der allein richtige Ausdruck für das Atomgewicht des Antimons sei.

Da indess das Urtheil des Hrn. Kessler ein durch Voreingenommenheit getrübtes ist und da seine Beweisführung in vieler Hinsicht der wünschenswerthen Objectivität entbehrt, so erschien eine Richtigstellung der bei Entscheidung der angeregten Frage in Betracht kommenden Thatsachen dringend geboten.

Eine solche habe ich in einer kürzlich erschienenen kleinen Schrift[2]) „über das Atomgewicht des Antimons“ zu geben versucht. In den nachstehenden Zeilen lasse ich einen Auszug aus dieser Schrift folgen.

Bekanntlich habe ich[3]) im Jahre 1856 das Atomgewicht des Antimons durch Reduction eines sehr reinen Antimonglanzes im Wasserstoffstrome zu bestimmen versucht. Das Ergebniss dieser Bestimmung war die Zahl 120,3.

Der qu. Antimonglanz (den mir G. Rose aus den Beständen der hiesigen Universitätssammlung überlassen hatte)

---

[1]) Bochum, in Commission bei Ad. Stumpf, 1879. Im Auszug: Ber. Berl. chem. Ges. 1879, S. 1044; auch dies. Journ. [2] **21**, 114.

[2]) Berlin 1880. Verlag der Gutmann'schen Buchhandlung.

[3]) Pogg. Ann. **98**, 293–308.

enthielt geringe Beimengungen von Quarz, auf die bei der Untersuchung die nöthige Rücksicht genommen wurde.

Hr. Kessler hat nun die Behauptung aufgestellt, was ich für Quarz angesprochen habe, sei Kalkspath gewesen. Er stützt sich mit dieser Behauptung darauf, dass nach seinen Erfahrungen im Arnsberger Antimonglanz Quarz gar nicht vorkomme, dass dagegen selbst in reineren Krystallen dieses Minerals stets kohlensaurer Kalk enthalten sei. Beides ist, wie ich glaube, nicht richtig.

Zwar ist hinlänglich bekannt, dass kohlensaurer Kalk als häufiger Begleiter im Arnsberger Antimonglanz auftritt; doch finden sich in den reinsten Proben dieses Erzes nicht selten lose Aggregate von zum Theil wohl ausgebildeten Krystallen, die kohlensauren Kalk in nachweisbarer Menge nicht enthalten. Wenn man freilich Proben untersucht, bei denen sich schon mit blossem Auge auf den Bruchflächen eingelagerter Kalkspath bemerken lässt, so ist es gewiss nicht schwer, es bei der Analyse auf 6,4 Proc. kohlensauren Kalk zu bringen, wie sie Hr. Kessler in einem solchen Falle wirklich erhalten hat. (S. 4 der Brosch. oben.)

Was den beigemengten Quarz betrifft, dessen Vorkommen Hr. Kessler ganz in Abrede stellt, so bemerke ich darüber Folgendes. Es ist niemals und von keiner Seite behauptet worden, dass Quarz im Arnsberger Antimonglanz als regelmässiger oder auch nur als häufiger Begleiter und in erheblicher Menge vorkomme. Kleine Mengen aber finden sich bisweilen darin und nur um solche handelte es sich auch bei dem von mir benutzten Material.

Dieses untergeordnete Vorkommen von Quarz wird auch von anderer Seite bestätigt. Hr. Prof. vom Rath in Bonn, den ich gebeten hatte, die dortige Sammlung auf quarzführende Stücke von Arnsberger Antimonglanz durchzusehen, schreibt mir, dass er an einem Handstück (von der Casparizeche) geringe Beimengungen von Quarz beobachtet habe. An einer späteren Stelle seines Briefes heisst es mit Bezug darauf wörtlich: „Meine oben mitgetheilte Beobachtung beweist gewiss, dass Quarz vorkomme, und wenngleich unser Stück nur sehr wenig Quarz darbietet, so scheint es mir

dennoch genügend zu sein, um Ihre damalige Angabe und Beobachtung zu bestätigen.“ — So die Aeusserung einer unserer ersten Autoritäten auf dem Gebiete der Mineralogie.

Zur weiteren Begründung seiner Behauptung hat Hr. Kessler auf S. 3 seiner Schrift eine Erzählung von sehr befremdlichem Inhalt mit folgenden Worten eingeschaltet:

„Ich habe indessen schon in den Jahren 1863—1868, nachdem es mir kurz zuvor nicht gelungen war, von Hrn. Schneider selbst eine Probe des von ihm früher benutzten Minerals zu erhalten, mich auf dem königlichen Mineralien-Cabinet zu Berlin durch die Gefälligkeit von Gustav Rose persönlich überzeugt, dass das Handstück, welchem das Schneider'sche Material entnommen war, grosse Stücke Kalkspath eingelagert enthielt. Als solcher wenigstens wurden dieselben von Gustav Rose durch einen Ritz mit seinem Taschenmesser sofort constatirt, wie ich, in einiger Entfernung stehend, sie für den von Schneider erwähnten Quarz angesprochen hatte.“

Wenn ich Hrn. Kessler recht verstehe, so soll also G. Rose das von mir benutzte Material ausdrücklich als ein Fragment derjenigen Erzstufe bezeichnet haben, die „grosse Stücke Kalkspath eingelagert enthielt.“

Ich muss, dass G. Rose sich in diesem Sinne ausgesprochen habe, auf das Entschiedenste bezweifeln. Ich bemerke ausdrücklich: das Material, welches ich von ihm erhalten hatte, war ein besonderes, in der Sammlung befindliches kleineres Handstück, an dem sich nicht eine Spur von Kalkspath bemerken liess. Sollte G. Rose wirklich jene Aeusserung gethan haben, so hätte er sich des wahren Sachverhalts nicht mehr erinnert, was ja auch, da damals, seit ich mein Material von ihm erhalten hatte, 10 bis 12 Jahre verflossen waren, wohl erklärlich und verzeihlich gewesen wäre bei einem Manne, an dessen entgegenkommende Güte täglich Gesuche um Ueberlassung von Mineralien für den Zweck wissenschaftlicher Untersuchung gerichtet wurden.

Doch wie gesagt, ich muss jene Aeusserung auf das Entschiedenste bezweifeln. Hätte G. Rose sich davon überzeugt, dass das, was ich in meiner ihm wohlbekannten Ab-

handlung als Quarz beschrieben hatte, Kalkspath sei, so würde er mich bestimmt auf den Irrthum aufmerksam gemacht haben. Ich kann versichern, dass ich, so lange er lebte, trotz meiner häufigen Begegnungen mit ihm niemals ein darauf bezügliches Wort von ihm vernommen habe.

Weshalb aber hat denn auch Hr. Kessler seine angebliche Ermittelung, die — ihre Richtigkeit angenommen — doch wichtig genug gewesen wäre, nicht sofort oder doch wenigstens noch bei Lebzeiten G. Rose's zu allgemeiner Kenntniss gebracht? Anstatt dies zu thun, wie es an seiner Stelle jeder wahre Mann der Wissenschaft für seine unabweisliche Pflicht gehalten haben würde, hat sich Hr. Kessler bisher in ein unverständliches Schweigen gehüllt. Jetzt endlich, nach etwa 12 Jahren und nachdem sich längst der Mund für immer geschlossen hat, der allein die so wünschenswerthe nähere Auskunft über die Ermittelung des Hrn. Kessler hätte geben können, — jetzt überrascht dieser die Welt mit seinem so lange und so sorgfältig bewahrten Geheimniss. Mögen die Motive des Hrn. Kessler zu dieser seiner Handlungsweise gewesen sein, welche sie wollen: zu seinen Gunsten spricht sein Schweigen nicht.

Gegen die obige Behauptung des Hrn. Kessler sprechen ferner folgende Beobachtungen.

Ich habe zur Voruntersuchung, wobei es darauf ankam, selbst kleine Mengen etwa vorhandener fremder Stoffe nachzuweisen, 10—12 Grm. Antimonglanz in Form eines grobkörnigen Pulvers verwendet. Beim Uebergiessen dieser Substanz mit kalter Salzsäure hätte sich doch, wenn Kalkspath darin enthalten gewesen wäre, eine Gasentwicklung zeigen müssen: nicht die geringste ist beobachtet worden.

Nachdem darauf durch fortgesetztes Erhitzen mit Salzsäure der Antimonglanz völlig zersetzt war, hinterblieben ungelöst kleine, farblose, durchscheinende Körnchen, die auch bei wiederholtem Erhitzen mit Salzsäure nicht verändert wurden. Ich frage Hrn. Kessler: waren diese Körnchen Kalkspath?

Da das reducirte Antimon Spuren von Schwefel hartnäckig zurückhielt, so bin ich, um diesen Schwefel zu be-

stimmen, genöthigt gewesen, den Reductionsrückstand in Königswasser zu lösen. Dabei hinterblieben gleichfalls jene kleinen farblosen Körnchen, die in diesem Falle Stunden lang der Einwirkung des Königswassers widerstanden hatten. Ich frage Hrn. Kessler abermals: war dieser Rückstand Kalkspath oder war er (mit Rücksicht auf das vorhergegangene Glühen in einem Gemenge von Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffgas) Schwefelcalcium?

Es ist mir geradezu unbegreiflich, wie Jemand angesichts dieser Thatsachen das Vorhandensein von Quarz ohne Weiteres läugnen und auf Kalkspath erkennen kann.

Und dabei hat sich Hr. Kessler nicht einmal darauf beschränkt, überhaupt Kalkspath in meinem Antimonglanz vorauszusetzen; er hat sich sogar dazu verstiegen, die Menge desselben annähernd zu schätzen, und zwar hat diese Schätzung 2 Proc. ergeben. Während er selbst in einem reineren Antimonglanz nur 0,25 Proc. kohlensauren Kalk und 0,12 Proc. kohlensaure Magnesia fand, sollen in meinem Material, das äusserlich an Reinheit nichts zu wünschen übrig liess, volle 2 Proc. kohlensaurer Kalk enthalten gewesen sein!

Warum denn auch gerade 2 Proc.? — warum nicht 3 oder $^1/_2$ Proc.? Die Antwort auf diese Frage ist einfach die folgende: Hr. Kessler gebrauchte für seine Beweisführung 2 Proc. kohlensauren Kalk in meinem Antimonglanz, weil dies die Menge ist, die, falls sie vorhanden gewesen wäre, nach seiner Meinung gerade hingereicht haben würde, das Atomgewicht des Antimons um 2 ganze Wasserstoff-Einheiten, d. h. von 122, der nach Hrn. Kessler's Ansicht richtigen Zahl, auf 120, die von mir gefundene Zahl, herabzudrücken.

Dies Calcül ist indess ein völlig unrichtiges. Hr. Kessler weiss nicht oder hat nicht bedacht, dass wenn Kalk Stunden lang in einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff stark, zuletzt bis zur vollen Rothgluth erhitzt wird, er sich — besonders wenn es sich, wie hier, nur um geringe Mengen handelt — vollständig in Schwefelcalcium verwandelt (s. w. unten).

Hätte also mein Antimonglanz 2 Proc. kohlensauren Kalk enthalten, so hätte sich im Reductionsrückstande — abgesehen von dem beim Antimon verbliebenen — eine dem kohlensauren Kalk äquivalente Menge Schwefel, d. h. 0,64 Proc., vorfinden müssen. Ich habe im Durchschnitt kaum 0,06 Proc. — eben die kleine, vom Antimon zurückgehaltene Menge — gefunden.

Es erweist sich demnach die Annahme jener 2 Proc. kohlensauren Kalks als eine nicht nur rein willkürliche, sondern auch als eine mit den thatsächlichen Beobachtungen in offenem Widerspruch stehende. Nichtsdestoweniger hat Hr. Kessler sich für berechtigt gehalten, auf Grund dieser Annahme die von mir gefundene Zahl (120,3) ohne Weiteres für unrichtig („offenbar zu niedrig", wie es auf S. 5 der Brosch. heisst) zu erklären. — Ich glaube mich milde auszudrücken, wenn ich ein solches Verfahren als ein durchaus unwissenschaftliches bezeichne.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass Einwände von der Art der Kessler'schen nicht danach angethan waren, ernste Zweifel an der Richtigkeit der von mir gefundenen Atomgewichtszahl zu begründen.

Wenn ich es trotzdem für angezeigt gehalten habe, durch Ausführung einiger neuer Bestimmungen meine früheren Versuche einer Revision zu unterwerfen, so hat mich dabei weit weniger die Absicht geleitet, Hrn. Kessler einer Widerlegung zu würdigen, als vielmehr der Wunsch, zur endgültigen Entscheidung einer Frage, in der ich nun einmal seit lange engagirt bin und die sich seit dem Erscheinen der Cooke'schen Arbeit zu einer brennenden gestaltet hat, zu meinem bescheidenen Theil nach Kräften beizutragen.

Auch bei diesen neueren Bestimmungen habe ich Antimonglanz im Wasserstoffstrome reducirt. Das benutzte Material, Antimonglanz von Arnsberg, verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. vom Rath in Bonn. Von den besten Stücken wurden sorgfältig die reinsten Fragmente (freilich nur zum Theil lose, allseitig ausgebildete Krystalle) ausgesucht, und die ganze Masse für den Zweck der weiteren

Untersuchung in ein gleichmässiges, gröbliches Pulver verwandelt.

Nach der (mit 8,3 Grm. Substanz ausgeführten) Analyse enthielt dieser Antimonglanz

99,811	Proc.	Schwefelantimon
0,108	„	unlösl. Rückstand (Quarz)
0,048	„	kohlensauren Kalk [1])
0,033	„	Schwefeleisen
100,000		

Da derselbe beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome unter Auftreten eines schwach brenzlichen Geruchs decrepitirte, so habe ich ihn vor der Reduction so lange unter Wasserstoff auf 290°—320° erhitzt, bis das Decrepitiren vorüber und das austretende Gas wieder geruchlos war. Das Schwefelantimon selbst erfährt bei der angegebenen Temperatur noch keine Reduction.

Betreffs der Ausführung der Reductionen und der Einrichtung des benutzten Apparates darf ich, da ich mich im Wesentlichen des früheren Verfahrens bedient habe, auf meine ältere Abhandlung verweisen.

Bei der Berechnung der Analysen bin ich von der Voraussetzung ausgegangen, dass der unlösliche Rückstand, sowie auch das Schwefeleisen während der Reduction keine Veränderung erfahren, dass sich dagegen der kohlensaure Kalk in Schwefelcalcium [2]) verwandelt habe.

---

[1]) Sollte Hr. Kessler etwa geneigt sein, aus dem Vorkommen dieser Spuren von kohlensaurem Kalk in dem jetzt von mir benutzten Antimonglanz den Schluss zu ziehen, dass auch das früher von mir angewandte Material kohlensauren Kalk enthalten haben müsse, so mache ich ihn darauf aufmerksam, dass mir jetzt ein weit weniger reiches Material zu Gebote stand, als früher, und dass ich mich in Folge dessen — wie oben ausdrücklich angegeben ist — darauf beschränkt sah, nur einen Theil des Antimonglanzes in der Form loser, gut ausgebildeter Krystalle zu den einzelnen Bestimmungen verwenden zu können.

[2]) Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass wenn man bei Rothglühhitze über fein gepulverten Kalkspath oder Kalk völlig trocknes Schwefelwasserstoffgas (im Gemenge mit Wasserstoff) leitet, unter reichlicher Wasserbildung erhebliche Mengen von Schwe-

Demgemäss habe ich bei der Berechnung des Antimons vom Gewichte des Reductionsrückstandes in Abrechnung gebracht:

a) das Gewicht des unlöslichen Rückstandes,
b) „ „ „ Schwefeleisens,
c) „ „ „ Schwefelcalciums,
d) „ „ „ Schwefels, an Sb gebundeu. Es ist dies die Gesammtmenge des im Reductionsrückstande gefundenen Schwefels, abzüglich des an Calcium und Eisen gebundenen.

Dagegen habe ich dem Gewichte des Reductionsrückstandes hinzugefügt:

den Antimongehalt des aus den Vorlagen abgeschiedenen Schwefelantimons.

Die Menge des Schwefels ergab sich aus dem bei der Reduction eingetretenen Gewichtsverlust; doch war von diesem abzuziehen:

a) das Gewicht von $O + CO_2$ aus d. CaO, CO_2,
b) „ „ des Schwefelantimons aus den Vorlagen;

hinzuzufügen dagegen:

a) das Gewicht des Schwefels an Ca gebunden,
b) „ „ „ „ an Sb gebunden,
c) „ „ „ „ aus dem Schwefelantimon der Vorlagen.

Versuch I.

Angewandte Substanz	2,1020 Grm.
Rückstand nach der Reduction	1,5050 „

felcalcium entstehen, ja dass nach hinreichend lange fortgesetztem Erhitzen die Umwandlung des Kalks in Schwefelcalcium eine nahezu vollständige ist.

So gaben z. B. 1,067 Grm. Kalk (durch heftiges Glühen eines Kalkspaths erhalten, der Spuren von Eisen- und Magnesiumcarbonat enthielt) nach anhaltendem Erhitzen (bis zur Rothgluth) in einem Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Wasserstoffgas 1,370 Grm. Schwefelcalcium und 0,338 Grm. Wasser. Es hätten 1,372 Grm. Schwefelcalcium und 0,343 Grm. Wasser erhalten werden sollen.

Gewichtsabnahme nach der Reduction . . . . . 0,5970 Grm.
Sb_2S_3 aus den Vorlagen . . . . . 0,0000 „
BaO, SO_3 aus dem Reductionsrückstande = 0,020 Grm.,
also Schwefel . . . . . 0,00275 „

Daraus ergeben sich
1,49916 Grm. Antimon = 71,454 Proc.
0,59890 „ Schwefel = 28,546 „
und das Atomgewicht des Antimons zu
120,153.

Versuch II.

Angewandte Substanz . . . . . 4,1930 Grm.
Rückstand nach der Reduction . . . . . 3,0000 „
Gewichtsabnahme nach der Reduction . . . . . 1,1930 „
Sb_2S_3 aus den Vorlagen . . . . . 0,0010 „
BaO, SO_3 aus dem Reductionsrückstand = 0,026 Grm.,
also Schwefel . . . . . 0,00357 „

Daraus berechnen sich
2,99091 Grm. Antimon = 71,466 Proc.
1,19415 „ Schwefel = 28,534 „
und folglich das Atomgewicht des Antimons zu
120,222.

Versuch III.

Angewandte Substanz . . . . . 8,2125 Grm.
Rückstand nach der Reduction . . . . . 5,8730 „
Gewichtsabnahme nach der Reduction . . . . . 2,3395 „
Sb_2S_3 aus den Vorlagen . . . . . 0,0015 „
BaO, SO_3 aus dem Reductionsrückstand = 0,033 Grm.,
also Schwefel . . . . . 0,00453 „

Aus diesen Daten ergeben sich
5,85754 Grm. Antimon = 71,458 Proc.
2,33959 „ Schwefel = 28,542 „
und das Atomgewicht des Antimons zu
120,172.

Es wurde also gefunden bei
Versuch I . . . 120,153
Versuch II . . . 120,222
Versuch III . . . 120,172
Mittel = **120,182**

Diese Zahl liegt der früher von mir gefundenen (120,3) so nahe, dass sie wohl als eine Bestätigung für dieselbe

gelten darf. Da indess in dieser Höhe der Zahlen auf ein Mehr oder Weniger von 1—2 Zehnteln kein besonderer Werth zu legen ist, so kann unbedenklich die runde Zahl **120** als Atomgewicht des Antimons angenommen werden, — umsomehr, als dieselbe das directe Ergebniss gerade derjenigen Versuchsreihen von Cooke ist, die nach meinem Dafürhalten das meiste Vertrauen verdienen.

Wie wenig günstig dagegen die vorstehenden Versuche für die Zahl 122 sprechen, zeigt sich am deutlichsten dann, wenn man die bei den einzelnen Bestimmungen gefundenen Antimon- und Schwefelmengen mit denen vergleicht, die sich für die gleiche Quantität Schwefelantimon berechnen, je nachdem Sb = 120 oder = 122 gesetzt wird.

Die folgende Zusammenstellung bietet eine solche vergleichende Uebersicht.

Versuch.	Gefunden.	Berechnet für Sb = 120.	Berechnet für Sb = 122.
I.	1,49916 Sb	1,49861	1,50566
	0,59890 S	0,59945	0,59240
II.	2,99091 Sb	2,98933	3,00339
	1,19415 S	1,19573	1,18167
III.	5,85734 Sb	5,85495	5,88250
	2,33959 S	2,34198	2,31443

Es hätten demnach, wenn Sb = 122 wäre, bei Versuch III über 0,025 Grm. Schwefel weniger und eben so viel Antimon mehr gefunden werden müssen, als wirklich gefunden wurden.

Die von mir benutzte Methode mag ihre Schwächen haben; die Möglichkeit aber, dass unter Anwendung derselben Fehler von der Grösse der eben angedeuteten unbemerkt unterlaufen könnten, muss als völlig ausgeschlossen betrachtet werden.

Die Chemiker mögen hiernach entscheiden, welche von beiden Zahlen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Hr. Kessler aber wolle aus dem Vorstehenden ersehen, dass Arnsberger Antimonglanz, auch wenn er Spuren von

kohlensaurem Kalk enthält, bei richtiger Behandlung für das Atomgewicht des Antimons Werthe ergiebt, die mit der Zahl 122 schlechterdings unverträglich sind.

Bezüglich der Kritik, welche Hr. Kessler an der Arbeit von Cooke[1]) geübt hat, darf ich mich an dieser Stelle um so kürzer fassen und von einer detailirten Wiedergabe dessen, was ich in meiner Schrift zu Gunsten der Cooke'schen Arbeit ausgesprochen habe, umsomehr absehen, als Cooke nach einer mir kürzlich von ihm zugekommenen brieflichen Mittheilung seine in Aussicht gestellten, weiteren Untersuchungen über das Atomgewicht des Antimons nahezu beendigt hat und im Begriff steht, die Ergebnisse derselben zu veröffentlichen.

In einer vorläufigen Mittheilung[2]) hat er bereits über neue Analysen des Bromantimons berichtet, bei denen das Brom maassanalytisch (mit titrirter Silberlösung) bestimmt wurde und bei denen sich in stricter Uebereinstimmung mit seinen früheren gewichtsanalytischen Bestimmungen das Atomgewicht des Antimons fast genau zu 120 ergab.

Doch nicht nur in diesem, sondern auch in allen anderen Punkten, die Hr. Kessler als „anfechtbar" bezeichnet hat, muss Cooke sich von der Richtigkeit seiner früheren Angaben und von der Grundlosigkeit der Kessler'schen Einwände überzeugt haben, denn er fasst in dem oben erwähnten Briefe das Gesammtergebniss seiner neueren Versuche — der Kessler'schen Kritik gegenüber — in den Worten zusammen: „There was not one single point in wich the critic was right." — Seine weiteren Mittheilungen, die binnen Kurzem zu erwarten sind, werden diesen Ausspruch näher begründen.

Hiernach dürften denn auch die Bemerkungen, zu denen mich die von Hrn. Kessler an der Cooke'schen Arbeit

[1]) Sillim. Americ. Journ. [3] **15**, 41—49 u. 107—124.

[2]) Proceedings of the Americ. Acad. of arts and sciences, laufender Jahrgang, S. 251—255.

geübte, in so hohem Grade abfällige Kritik veranlasst hat, nicht ungerechtfertigt erscheinen.[1])

Dem von Cooke und von mir gegen Dumas erhobenen Einwande, dass das von ihm bei der Atomgewichtsbestimmung benutzte Chlorantimon Oxyd oder Oxychlorid enthalten haben könne, hat Hr. Kessler (auf S. 16 der Brosch.) die folgende Bemerkung entgegengesetzt:

„Ein Einwand Cooke's, das $SbCl_3$ von Dumas sei Sb_2O_3-haltig gewesen, darf mit noch mehr Grund hier als bei Cooke's eigenen Versuchen zurückgewiesen werden, weil Dumas bekanntlich generell die durch Wasser irgendwie zersetzbaren Chloride vor der Analyse in Chlorwasserstoff erhitzte und diese Vornahme bei dem durch Wasser so leicht zersetzbaren $SbCl_3$ sicherlich nicht unterlassen haben wird. Hierdurch musste aber ein etwaiger Gehalt von Sb_2O_3 verschwinden."

Ich habe Hrn. Kessler dahin belehren müssen, dass gerade beim Chlorantimon (ebenso beim Chlorwismuth) jenes „generelle" Verfahren (Erhitzen der hygroskopischen Chloride im Strome von Chlorwasserstoffgas) gar nicht Platz gegriffen hat und auch mit Rücksicht auf die grosse Flüchtigkeit dieses Chlorides gar nicht Platz greifen konnte. — Hr. Kessler sollte doch nicht so dreist über Dinge absprechen, mit denen er sich offenbar nicht eingehend genug beschäftigt hat.

---

[1]) Ich nehme Gelegenheit, an dieser Stelle ein paar fehlerhafte Zahlenangaben zu berichtigen, die in dem auf Cooke's Arbeit bezüglichen Theile meiner Schrift vorkommen, und die mir bei der Revision leider entgangen sind. Es muss auf S. 30, Z. 4 von unten heissen: „1 Ccm. = 0,001 Grm. Ag" und am Ende der Seite: „so dass der Ueberschuss an Silber etwa 0,0020—0,0025 Grm. betrug." Dass in der That diese Werthe gemeint sind, ergiebt sich schon aus dem Zusammenhange, denn die Anwendung der zehnmal grösseren Silbermengen, die l. c. angegeben sind, wäre geradezu widersinnig gewesen bei Bestimmungen, bei denen es wesentlich darauf ankam, die Halogene durch einen *möglichst geringen Ueberschuss von Silberlösung* zu fällen.

Die überaus günstige Ansicht, die sich Hr. Kessler über die Arbeit von Dexter[1]) gebildet hat, beruht zum Theil auf irrthümlichen Voraussetzungen.

Bekanntlich hat Dexter — wie schon früher Berzelius — das Atomgewicht des Antimons zu bestimmen gesucht durch Oxydation des Metalls mit Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes. Die hierbei gemachte Annahme, die auch Hr. Kessler vertritt, dass der Erhitzungsrückstand eine „völlig stabile Verbindung" von der Zusammensetzung der Unterantimonsäure sei, ist nicht richtig, vielmehr ist aus den neueren Beobachtungen von Bunsen[2]) über das Verhalten der Oxyde des Antimons in der Hitze bekannt, „dass die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure in Unterantimonsäure übergeht, derjenigen Temperatur, bei welcher die letztere in Sauerstoff und antimonige Säure zerfällt, so nahe liegt, dass eine sichere und exacte Antimonbestimmung auf diesem Wege nicht zu erwarten steht."

Die von Dexter gewählte Methode bietet also keineswegs die sicheren Garantien, die Hr. Kessler darin erblicken zu dürfen glaubt. Im Gegentheil wird sich behaupten lassen: ebenso gross wie die Gefahr eines Verlustes bei den Dexter'schen Versuchen war, ebenso gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei denselben das Atomgewicht des Antimons zu hoch (122,33) gefunden wurde.

Die nahe Uebereinstimmung der Dexter'schen Versuchszahlen kann sehr wohl aus der sorgfältigen Einhaltung stets gleicher äusserer Versuchsbedingungen erklärt werden, — um so mehr, als nur verhältnissmässig kleine Mengen Substanz angewendet wurden, die zwischen den engen Grenzen von 1,50265 bis 3,2896 Grm. schwankten.

Mag Hr. Kessler bei der Ansicht verharren, dass diese Grenzen vollkommen weit genug gewählt seien: mit den für Atomgewichtsbestimmungen geltenden, besonders von Dumas[3]) hervorgehobenen und von den Chemikern allgemein

---

[1]) Pogg. Ann. **100,** 619 f.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **192,** 317.
[3]) Ann. chim. phys. [3] **55,** 135.

angenommenen Grundsätzen befindet sich diese Ansicht nicht im Einklang.

Was endlich die Arbeiten von Hrn. Kessler[1]) selbst betrifft, so beschränke ich mich darauf, an einem Beispiel zu zeigen, wie Hr. Kessler Atomgewichte bestimmt.

Sein Verfahren kommt bekanntlich darauf hinaus, dass Antimonchlorid in concentrirter salzsaurer Lösung durch eine titrirte Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali im Ueberschuss oxydirt, der Ueberschuss des Oxydationsmittels nach der Verdünnung der Flüssigkeit mit titrirter Eisenoxydullösung weggenommen und endlich der Ueberschuss von Eisenoxydul mit Chromlösung zurückgemessen wird.

Nach diesem Verfahren hat Hr. Kessler zuerst im Jahre 1855 einige Versuchsreihen ausgeführt, wobei das Atomgewicht des Antimons zu 123,7, also viel zu hoch, gefunden wurde. Im Jahre 1861 hat er dann unter Beibehaltung derselben Methode, aber unter Anwendung angeblich reinerer Präparate, drei neue Versuchsreihen — eine mit Antimonoxyd, eine mit Antimon und eine dritte mit Chlorantimon ausgeführt — folgen lassen, die Sb = 122,29 ergaben.

Ohne hier auf die Frage näher einzugehen, ob Maassanalysen dieser Art überhaupt geeignet erscheinen, als Basis für eine Atomgewichtsbestimmung zu dienen, will ich nur die dritte, mit Chlorantimon ausgeführte Versuchsreihe etwas näher besprechen.

Behufs der Bereitung des Chlorantimons wurden 1 Th. gepulvertes Antimon und 2 Th. Quecksilberchlorid zusammengerieben; dabei wurden, wie Hr. Kessler auf S. 19 der Brosch. selbst sagt, „keine besonderen Vorsichtsmaassregeln zur Abhaltung der Feuchtigkeit der Luft getroffen," obschon bekanntlich ein solches Gemenge in Folge der sofort eintretenden Bildung von Chlorantimon begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das *so* bereitete Gemenge wurde darauf in einem kleinen

---

[1]) Pogg. Ann. **95**, 204 (1855) u. **113**, 134 (1861).

Kolben (nicht in einer Retorte, wie es nach S. 19 der Brosch., Z. 10 von unten scheinen könnte) erhitzt, „bis ein Theil des über dem schnell sich bildenden Amalgam befindlichen Chlorantimons verdampft war.“ Das direct vom Amalgam in einzelnen Portionen abgegossene (!) Chlorantimon wurde unmittelbar zu den Analysen verwendet.

Drei mit diesem Präparate ausgeführte maassanalytische Bestimmungen ergaben das Atomgewicht des Antimons im Mittel zu **121,273.**

Sechs Proben desselben Chlorantimons wurden gewichtsanalytisch auf den Gehalt an Chlor untersucht. Dabei wurde die Lösung des Chlorantimons in Weinsteinsäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, aus dem Filtrat durch schwefelsaures Kupferoxyd der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt und aus der nochmals filtrirten, mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit durch Silberlösung das Chlor niedergeschlagen. Aus diesen 6 Bestimmungen ergab sich der Chlorgehalt des Chlorantimons im Mittel zu 46,116 Proc. und daraus das Atomgewicht des Antimons zu **124,352.**

Es liegt auf der Hand, dass diese Chlorbestimmungen in mehr als einer Hinsicht unrichtig ausfallen mussten. Daraus, dass das benutzte Chlorantimon bei seiner Bereitung Feuchtigkeit angezogen hatte, folgt ohne Weiteres, dass es nach dem Erhitzen Oxyd oder Oxychlorid enthielt, und dass es folglich den Chlorgehalt zu niedrig ergeben musste.

Diesen Fehler räumt Hr. Kessler nun zwar ein; doch ist er in dem grossen Irrthum befangen, dass dies der einzige sei, von dem seine Chlorbestimmungen getroffen wurden. Dem ist aber nicht so.

Angenommen auch, Hr. Kessler sei bei der Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff ohne einen Chlorverlust davongekommen — was er wohl selbst kaum glaubt, da er die Occlusion von Chlorantimon in Schwefelantimon bei Cooke so natürlich findet —, so hat er doch jedenfalls, als er aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Kupfersulfat entfernte, einen empfindlichen Verlust an Chlor erlitten.

Jeder Chemiker weiss, dass wenn man sich zur Besei-

tigung des Schwefelwasserstoffs aus Salzsäure-haltigen Flüssigkeiten einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd bedient, stets ein Chlorkupfer-haltiges Schwefelkupfer niederfällt.[1]) Es ist ersichtlich, dass, da Hr. Kessler diesem Verhalten nicht Rechnung trug, seine sämmtlichen Chlorbestimmungen von einem Fehler getroffen werden mussten, — einem Fehler, der schon bei einer gewöhnlichen Analyse als ein schwerer hätte bezeichnet werden müssen, geschweige denn bei einer Atomgewichtsbestimmung!

Ohne nun von dem Chlorverluste, den er auf diese Weise erfahren hatte, eine Ahnung zu haben, setzte Hr. Kessler den zu niedrig gefundenen Chlorgehalt (46,116 Proc.) *lediglich* auf Kosten des im Chlorantimon enthalten gewesenen Sauerstoffs. Von dieser irrthümlichen Voraussetzung ausgehend, glaubte er durch Combination der Ergebnisse aus den 3 maassanalytischen Versuchen mit denen der 6 Chlorbestimmungen den Sauerstoffgehalt des untersuchten Chlorantimons berechnen und aus den so gewonnenen Daten das Atomgewicht des Antimons ableiten zu können. Diese Rechnung ergab 0,138 Proc. Sauerstoff; folglich war — so meint Hr. Kessler — die Zusammensetzung seines Chlorantimons ausgedrückt durch die Zahlen:

46,116	Proc.	Chlor
0,138	„	Sauerstoff
53,746	„	Antimon (aus der Differenz)
100,000		

— Zahlen, aus denen sich das Atomgewicht des Antimons fast genau zu 122 berechnen würde.

Da jedoch in jene Combinationsrechnung für Chlor der Werth 46,116 Proc. eingeführt wurde, der wegen des oben angedeuteten, von Hrn. Kessler gänzlich übersehenen Chlorverlustes völlig unrichtig ist, so muss selbstverständlich auch das Resultat der Rechnung und somit auch das Gesammtergebniss der in Rede stehenden Versuchsreihe unrichtig sein. Dieses aber ist, wie gesagt: **Sb = 122.**

[1]) H. Rose, Traité de chim. anal., II, 781.

Also auch Analysen, die nachweislich fehlerhaft und unrichtig sind, ergeben in der Hand des Hrn. Kessler für das Atomgewicht des Antimons die Zahl 122. Schwerlich dürfte darin eine Empfehlung für diese Zahl gefunden werden.

Berlin, im Mai 1880.

Ueber Di- und Tricarbinole;[1])

von

H. Kolbe.

Den Grundstein zum Lehrgebäude der heutigen organischen Chemie haben wir mit der Erkenntniss gewonnen, dass zusammengesetzte kohlenstoffhaltige Radicale an Stelle der Elemente, zumal des Wasserstoffs, in den anorganischen Verbindungen fungiren. Diese Wahrnehmung hat zur Erklärung der Homologie und damit weiter zur Entdeckung neuer Körperklassen geführt.

Aus der Erfahrung, dass der dem Methylalkohol homologe Aethylalkohol eins der drei typischen Wasserstoffatome des ersteren durch Methyl ersetzt enthält, ähnlich wie man die Essigsäure als methylirte Ameisensäure anzusehen gelernt hatte, entwickelte sich folgerichtig die Vorstellung, dass, wie im Methyl des Methylalkohols und im Formyl der Ameisensäure Substitution des Wasserstoffs durch Methyl und durch andere Alkoholradicale Statt hat, so auch im Ammoniak ein Atom Wasserstoff auf gleiche Weise sich müsse substituiren lassen. — Lange zuvor, ehe Wurtz und Hofmann das Methylamin, Aethylamin etc. darstellen lehrten, hatte bei den Chemikern die Ueberzeugung Platz gegriffen, dass diese Amine dem Ammoniak ähnliche Eigenschaften besitzen.

Als die Gewissheit gewonnen war, dass im Ammoniak

[1]) Die in dieser Abhandlung niedergelegten Vorstellungen sind zum Theil das Ergebniss der Vorstudien, welche ich bei der Bearbeitung meines kurzen Lehrbuches der organischen Chemie für das Capitel: „Aromatische Verbindungen“ zu machen hatte.

eins der drei typischen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzbar ist, führte ein kleiner Schritt im Nachdenken weiter zu der Frage, ob nicht ebenso auch die beiden anderen typischen Wasserstoffatome des Ammoniaks in gleicher Weise substituirbar sein möchten. Hofmann's höchst wichtige Entdeckung der secundären und tertiären Amine hat diese Erwartung nicht nur bestätigt, sondern gleich noch andere Entdeckungen im Gefolge gehabt.

Dass im Methyl und im Ammoniak je ein Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale ausgetauscht werden kann, und dass im Ammoniak ausser diesem einen Wasserstoff auch noch die zwei anderen substituirbar sind, liess folgerichtig die den secundären und tertiären Ammoniaken entsprechenden secundären und tertiären Alkohole voraussehen. Auch hier ist der Idee die Bestätigung auf dem Fusse gefolgt.

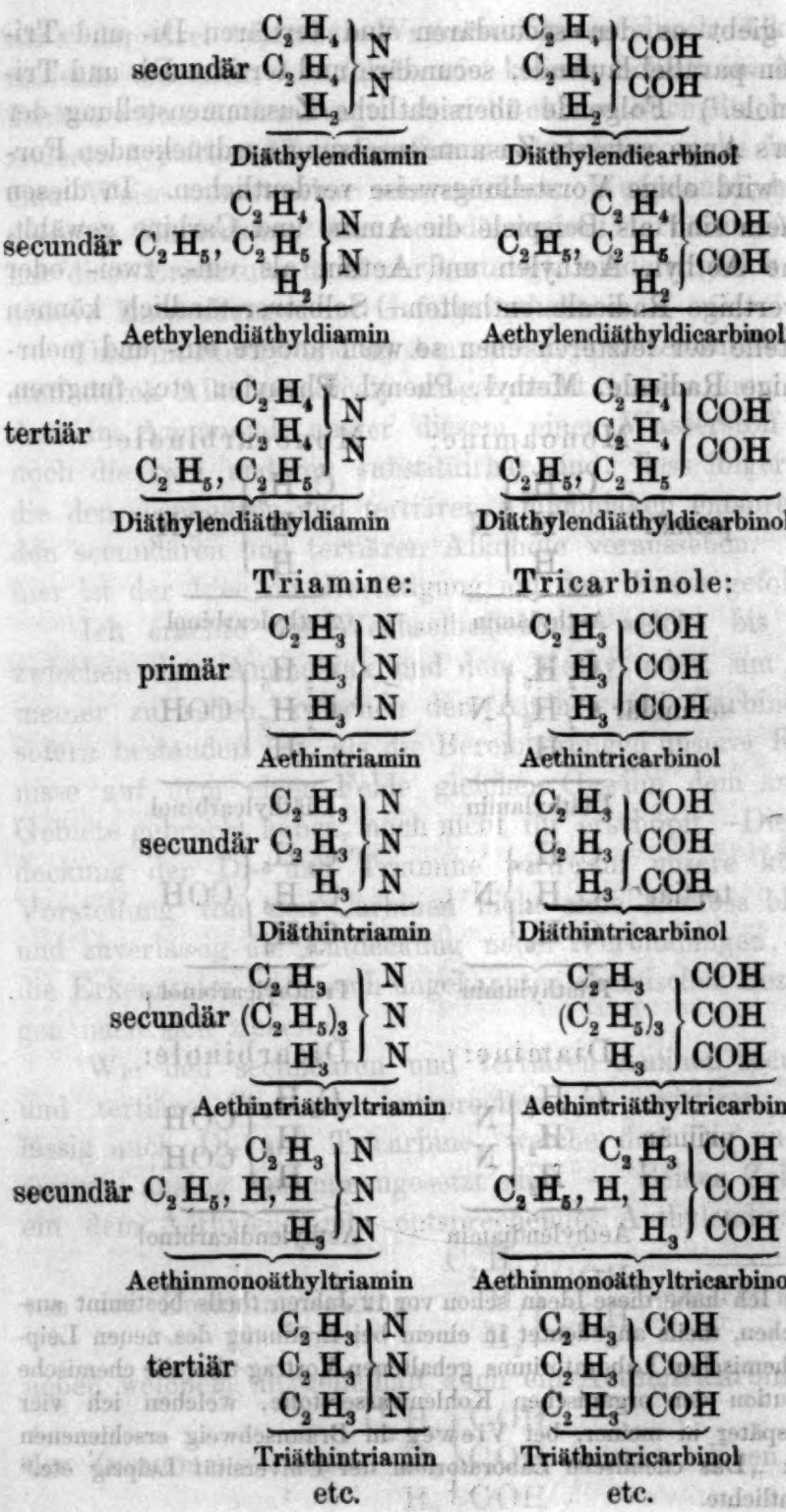
Ich erachte die Wechselbeziehung, welche bis dahin zwischen dem Ammoniak und dem Methyl oder, um allgemeiner zu reden, zwischen den Aminen und Carbinen insofern bestanden hat, als die Bereicherungen unserer Kenntnisse auf dem einen Felde gleichen Gewinn dem anderen Gebiete gebracht haben, noch nicht für erschöpft. Die Entdeckung der Di- und Triamine wird auf unsere künftige Vorstellung von den Carbinen nicht ohne Einfluss bleiben, und zuverlässig die Entdeckung neuer Verbindungen, sowie die Erkenntniss jetzt noch ungekannter chemischer Beziehungen nach sich ziehen.

Wie den secundären und tertiären Aminen secundäre und tertiäre Carbinole entsprechen, so existiren zuverlässig auch Di- und Tricarbine, welche den Di- und Triaminen analog zusammengesetzt sind. — Seiner Zeit wird ein dem Aethylendiamin entsprechendes Aethylendicarbinol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$ entdeckt werden, neben welchem unzweifelhaft auch ein Aethintricarbinol von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$ existirt. Eben so ge-

wiss giebt es den secundären und tertiären Di- und Triaminen parallel laufende, secundäre und tertiäre Di- und Tricarbinole.[1]) Folgende übersichtliche Zusammenstellung der die in's Auge gefasste Zusammensetzung ausdrückenden Formeln wird obige Vorstellungsweise verdeutlichen. In diesen Formeln sind als Beispiele die Amine und Carbine gewählt, welche Aethyl, Aethylen und Aethin als ein-, zwei- oder dreiwerthige Radicale enthalten. Selbstverständlich können an Stelle der letzteren eben so wohl andere ein- und mehrwerthige Radicale, Methyl, Phenyl, Phenylen etc., fungiren.

	Monoamine:	Monocarbinole:
primär	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}COH$
	Aethylamin	Aethylcarbinol
secundär	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}COH$
	Diäthylamin	Diäthylcarbinol
tertiär	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}COH$
	Triäthylamin	Triäthylcarbinol
	Diamine:	Dicarbinole:
primär	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$
	Aethylendiamin	Aethylendicarbinol

[1]) Ich habe diese Ideen schon vor 12 Jahren theils bestimmt ausgesprochen, theils angedeutet in einem bei Eröffnung des neuen Leipziger chemischen Laboratoriums gehaltenen Vortrag über die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, welchen ich vier Jahre später in meiner, bei Vieweg in Braunschweig erschienenen Schrift: „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig etc." veröffentlichte.



secundär	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$
	Diäthylendiamin	Diäthylendicarbinol
secundär	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_5, C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_5, C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$
	Aethylendiäthyldiamin	Aethylendiäthyldicarbinol
tertiär	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5, C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5, C_2H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix}$
	Diäthylendiäthyldiamin	Diäthylendiäthyldicarbinol

	Triamine:	Tricarbinole:
primär	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$
	Aethintriamin	Aethintricarbinol
secundär	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$
	Diäthintriamin	Diäthintricarbinol
secundär	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$
	Aethintriäthyltriamin	Aethintriäthyltricarbinol
secundär	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5, H, H \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_5, H, H \\ H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$
	Aethinmonoäthyltriamin	Aethinmonoäthyltricarbinol
tertiär	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} N \\ N \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} COH \\ COH \\ COH \end{matrix}$
	Triäthintriamin	Triäthintricarbinol
	etc.	etc.

Wie von den Monocarbinolen nur die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren zu liefern vermögen, die secundären Monocarbinole aber zu Acetonen oxydirt werden, ebenso werden auch von den Di- und Tricarbinolen nur die primären, Aldehyde und Säuren erzeugen können, die secundären Di- und Tricarbinole nur Ketone geben.

Von den Aldehyden primärer Dicarbinole ist bislang nur ein einziges, das des Aethylendicarbinols resp. der Bernsteinsäure, von den zugehörenden Säuren dagegen sind schon ziemlich viele, die zweibasischen Säuren der organischen Chemie, bekannt.

Die Bernsteinsäure z. B. ist die dem Aethylendicarbinol zugehörende Säure; von der Aepfelsäure und Weinsäure, wie von der Brenzweinsäure u. a. sind die zugehörenden Alkohole noch nicht bekannt.

Die gedachten Beziehungen zwischen den primären Mono- und Dicarbinolen, resp. deren Aldehyden und Säuren, seien durch folgende Formeln veranschaulicht:

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}COH}$ Propylalkohol

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}CO}$ Propylaldehyd

$\underbrace{C_2H_5COOH}$ Propionsäure

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}$ Alkohol der Bernsteinsäure (noch unbekannt)

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}$ Aldehyd der Bernsteinsäure

$\underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}$ Bernsteinsäure

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3,OH\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}$ Alkohol d. Aepfelsäure (noch unbekannt)

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3,OH\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}$ Aldehyd der Aepfelsäure (noch unbekannt)

$\underbrace{C_2H_3,OH\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}$ Aepfelsäure.

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}$ Alkohol d. Phtalsäure

$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}$ Aldehyd der Phtalsäure

$\underbrace{C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.}$ Phtalsäure

Auch von den Ketonen der secundären Dicarbinole, und der Dicarbinole überhaupt, ist unsere heutige Kenntniss noch sehr dürftig. Das Keton der Bernsteinsäure, das Diäthylendicarbonyl: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ wird zuverlässig aus dem Diäthylendicarbinol, sobald wir dieses darstellen lernen, durch Oxydation eben so leicht hervorgehen, wie wir das Dimethylcarbonyl (das gewöhnliche Aceton) durch gleichen Process aus dem (secundären) Dimethylcarbinol gewinnen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH + O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + H_2O.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix} + O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + 2H_2O.$$

Zu den Ketonen dieser Art gehört die fälschlicher Weise Anthrachinon genannte Verbindung (welche mit den eigentlichen Chinonen Nichts gemein hat, als eine Aehnlichkeit der empirischen Formeln), welche als das Keton der Phtalsäure angesehen werden darf, und aus dem zur Zeit noch nicht mit Sicherheit bekannten Diphenylendicarbinol durch Oxydation erhalten werden wird.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}}_{\text{Diphenylendicarbinol}} + O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}}_{\text{sog. Anthrachinon.}} + 2H_2O.$$

Wenn wir Reductionsmittel kennen lernen, welche im Stande sind, den Alkoholen glatt ihren Sauerstoff zu entziehen, so werden wir leicht eben so viele Kohlenwasserstoffe darstellen können, als wir Alkohole kennen. Durch directe Wegnahme des Sauerstoffatoms im Methylalkohol wird natürlich Methan entstehen, in gleicher Weise wird hervorgehen

aus Dimethylcarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}COH$ der Kohlenwasserstoff: $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}C$

aus Methylendicarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ " " $\left.\begin{matrix}CH_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$

aus Dimethylendiäthyldicarbinol: $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\C_2H_5,\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$ " $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\C_2H_5,\ C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$

aus Methintricarbinol: $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ " " $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$

aus Trimethintricarbinol: $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}$ " " $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}C_3$

Dieser letztere Kohlenwasserstoff, das Trimethin-Trimethan, hat die Zusammensetzung des Benzols. Man gelangt so durch Vergleichung der Carbinole mit den zugehörenden Kohlenwasserstoffen, den Methanen, zu derselben Vorstellung von der Constitution des Benzols, welche ich auf Grund anderer chemischer Erfahrungen vor 12 Jahren an der zuvor bezeichneten Stelle ausgesprochen und ausführlich dargelegt habe.

Dass die Pyrogallussäure, wenn man sie als Trioxydhydrat des Trimethin-Tricarbins, d. h. als den tertiären Alkohol betrachten darf, welcher zum Benzol in gleicher Relation steht, wie das Trimethylcarbinol zum Trimethylmethan:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}COH = C_4H_{10}O}_{\text{Trimethylcarbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}C = C_4H_{10}}_{\text{Trimethylmethan}},$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix}}_{\text{Pyrogallussäure}} = C_6H_6O_3 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}C_3}_{\text{Benzol}} = C_6H_6,$$

in ihren Eigenschaften von dem Trimethylcarbinol abweicht, kann nicht befremden; sie sind indessen kaum mehr von einander verschieden, als die dreibasische Tricarballylsäure von der einbasischen Buttersäure.

Bei weiterer Verfolgung der Beziehungen, in welchen die Carbinole zu den zugehörenden Kohlenwasserstoffen stehen, und speciell bei Erwägung der Vorstellung, dass das Trimethin-Tricarbinol (Pyrogallussäure) als Benzol aufgefasst werden kann, welches drei Wasserstoffatome durch drei Atome Hydroxyl ersetzt enthält, wirft sich die Frage auf, ob, wenn eine derartige Vertretung des Wasserstoffs im Benzol durch Hydroxyl Statt hat, nothwendig die drei (typischen) Wasserstoffatome des Benzols zu gleicher Zeit substituirt werden, oder ob nicht auch blos eins oder zwei (typische) Wasserstoffatome im Benzol gegen Hydroxyl sich austauschen lassen.

Die Zusammensetzung des Phenols und des einfach gechlorten Benzols geben hierauf Antwort. Wennschon es noch nicht gelungen ist, das Benzol durch directe Oxydation in Phenol zu verwandeln, so hat dies doch auf kleinem Umwege geschehen können, und man darf deshalb das Phenol mit gleichem Rechte als Monoxybenzol auffassen, wie wir umgekehrt das Benzol als Phenol ansehen können, in welchem das Hydroxylatom durch Wasserstoff ersetzt ist.

Hieraus darf man weiter folgern, dass auch aus dem Dimethin-Trimethan durch Oxydation nicht blos das Dimethintricarbinol hervorgehen wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_3}_{\text{Dimethintricarbol}} + 3O = \left.\begin{matrix}CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\\COH\end{matrix},$$

sondern dass neben diesem auch noch dem Phenol analoge Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\H_3\\H\end{matrix}\right\}C_3\left.\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ und $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_3OH$ existiren; ja es ist denkbar, dass es ein Monomethin-Tricarbinmonoxydhydrat von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}CH\\H_3\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_3OH$ giebt, welches mit dem Butylalkohol: C_4H_9OH gleiche Zusammensetzung hat, aber nicht identisch ist.

Ich schalte hier zum Verständniss meiner Auffassung und zur Beseitigung scheinbar triftiger, aber doch nicht stichhaltiger Entgegnungen folgende Bemerkungen ein.

Das geistige Auge der modernen Chemiker ist gegenwärtig für die Würdigung der Functionen, welche die elementaren und die näheren, zusammengesetzten Bestandtheile in den chemischen Verbindungen haben, mehr oder weniger verschleiert dadurch, dass man die Erforschung der, wie Berzelius sie nennt, zur Zeit (und jetzt immer noch) höchsten Aufgabe der Chemie, die der chemischen Constitution, gar zu leicht nimmt, und dass man den Anforderungen, welche diese Aufgabe stellt, Genüge geleistet zu haben meint, wenn man die Symbole der elementaren Bestandtheile der Verbindungen auf dem Papier in, das Auge befriedigende Bindung gebracht hat. Das mechanische Formuliren hat den chemischen Gedanken, welchem einen symbolischen Ausdruck zu geben die chemischen Formeln bestimmt sind, mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt.

Als ich vor 22 Jahren (1858) in meinem Lehrbuche der organischen Chemie (Bd. I, S. 762) die Vermuthung aussprach, die ich zwei Jahre später in einer Abhandlung „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den anorganischen Verbindungen“ weiter ausführte: dass

neben den primären Alkoholen auch secundäre und tertiäre existiren möchten, lag die Mehrzahl der Chemiker noch in den Banden der nach Schablonen arbeitenden Typentheorie. Man war damals befriedigt und meinte seine Aufgabe erfüllt zu haben, wenn man die in Untersuchung genommene Substanz *lege artis* dem richtigen, einfachen oder gemischten Typus zugewiesen hatte, ähnlich wie man jetzt, 20 Jahre später, nachdem die Typentheorie längst überstanden ist, durch mechanische Arbeit anderer Art, nämlich mit eleganter Bindung und Verkettung, sogar Verankerung (!) der elementaren Atome auf dem Papier, den Anforderungen der Wissenschaft Genüge geleistet zu haben glaubt.

Ich galt damals, weil mich die Typentheorie in keiner Weise befriedigte, und weil ich, dieselbe als eine Verirrung ignorirend, fortfuhr, den näheren Bestandtheilen der chemischen Verbindungen nachzuspüren, um damit möglichst Einsicht in die chemische Constitution derselben zu gewinnen, als Sonderling. Ich erinnere mich noch, wie ein mir befreundeter, namhafter Chemiker wegen meines Eigensinns, wie er sich ausdrückte, nicht mit den Anderen gehen, von der Typentheorie Nichts wissen zu wollen, freundschaftlich mir ernsten Vorhalt machte.

Wenn derselbe jetzt diese Zeilen liest, wird er sich meiner ihm damals als Antwort gegebenen Voraussagung erinnern, dass in zehn Jahren die Typentheorie ein überwundener Standpunkt sein werde. — Sie hat die zehn Jahre nicht überlebt!

Ich bringe dies deshalb in Erinnerung, um den Vielen, welche blos in der Gegenwart leben, und die Entwicklung der Chemie während der letzten Decennien nicht studirt haben, es erklärlich zu machen, dass meine Hypothese secundärer und tertiärer Alkohole anfangs auch keinen Anklang fand, dass sie mehrere Jahre öffentlich ignorirt, privatim belächelt wurde. — Es fehlte eben damals das Verständniss für derartige Betrachtungen, für welche die Schablonen der Typentheorie keinen Spielraum gaben.

Ich bin mir vollkommen darüber klar, und habe es gesprächsweise bereits erfahren, dass jetzt ebenso für die Vorstel-

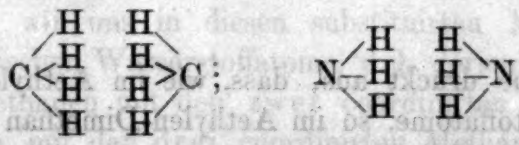
lung von secundären und tertiären Di- und Tricarbinolen, resp. -Methanen das Verständniss fehlt. Man ist, wie früher durch die Typentheorie, so jetzt durch die Dogmen von der Structur und von der Verkettung der Atome im Vorurtheil befangen.

Ich habe den Einwand gegen obige Auffassung der chemischen Constitution des Methylen-Dicarbinoxydhydrats und Methin-Tricarbinoxydhydrats vorausgesehen, und er ist mir im Gespräch über diesen Gegenstand auch entgegengebracht worden, dass ersteres mit dem Propyloxydhydrat und letzteres mit dem secundären Butylalkohol nicht isomer, sondern identisch sei.

Beides lässt sich durch blosses Formuliren leicht demonstriren.

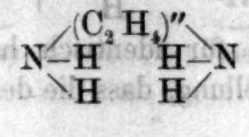
Kein Freund von den Bindungsstrichen, welche die modernen chemischen Structurformeln verunzieren, und womit man — ähnlich, wie man die Kinder durch Abzählen an den Fingern Addiren und Subtrahiren lehrt — demonstrirt, mit welchen anderen Atomen das Atom eines Elementes und wie viele Male es damit verankert ist, will ich doch, um mich denen, welche an diese Fingersprache gewöhnt sind, thunlichst verständlich zu machen, dieselbe ausnahmsweise hier gebrauchen, auch dem modernen Streben nach Symmetrie im Schreiben dieser Structurformeln Rechnung tragen.

Folgende Schema

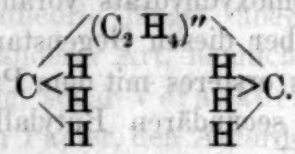


drücken die Zusammensetzung, erstere zwei von zwei Molekülen Methan, die zwei anderen von zwei Molekülen Ammoniak aus.

Eine Verkettung der zwei Moleküle Ammoniak zu einem Molekül erfolgt, wenn in denselben je ein Atom Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Radical, z. B. Aethylen substituirt wird. Die Structurformel des Aethylendiamins ist:



Die Structurformel, welche die Zusammensetzuug des Aethylendimethans, d.i. der Verbindung ausdrücken soll, welche aus zwei Molekülen Methan durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen derselben gegen Aethylen in gleichem Sinne entstanden gedacht wird, wie das Aethylendiamin aus zwei Molekülen Ammoniak hervorgeht, und welche letzterem analog zusammengesetzt ist, gewinnt folgende Gestalt:



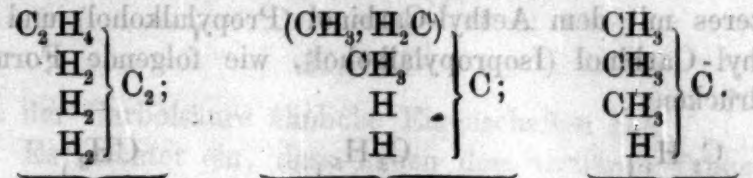
Der gewiegte Chemiker kann diese Verkettungsstriche wohl entbehren; ihm ist die einfache Formel, durch welche Hofmann, als er das Aethylendiamin entdeckte, dessen rationelle Zusammensetzung ausdrückte, nämlich: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, ebenso verständlich, wie jene mit Bindestrichen überladene, gestreckte Structurformel. In gleichem Sinne wähle ich statt obiger, für den ersten Anfänger vielleicht fasslicheren Structurformel des Aethylen-Dimethans, die für Jeden, der sie verstehen will, ebenso deutliche, einfachere Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}C_2.$$

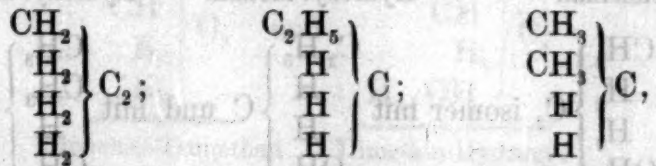
Dieselbe drückt aus, dass, wie im Aethylendiamin die zwei Stickstoffatome, so im Aethylen-Dimethan die entsprechenden zwei Kohlenstoffatome einander coordinirt sind.

Dem Aethylendiamin isomer ist das Aethyl-Amido-Monoamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2N\\H\end{matrix}\right\}N$ (Aethylhydrazin) und das noch unbekannte Amidoäthyl-Monoamin: $\left.\begin{matrix}(C_2H_4,H_2N)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Niemand wird diese drei isomeren Amine für identisch halten. Ebenso unberechtigt ist die Vorstellung, dass die dem Aethylen-Dimethan

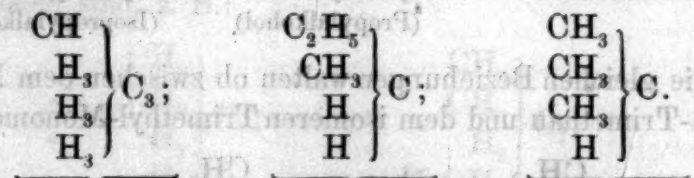
isomeren Methane, das Aethyl-Methyl-Monomethan und das Trimethyl-Monomethan identisch seien:



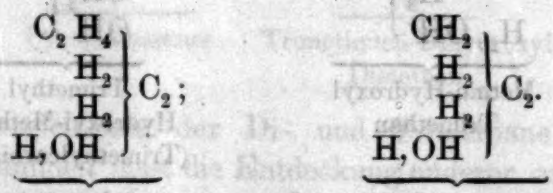
Das Gleiche gilt von den folgenden Methanen: Methylen-Dimethan, Aethyl-Monomethan und Dimethyl-Monomethan:



wie auch vom Methin-Trimethan, dem isomeren Aethyl-Methyl-Monomethan und Trimethyl-Monomethan:



Denken wir uns in diesen substituirten Methanen je eins der typischen Wasserstoffatome, d. h. derjenigen, welche in den Dimethanen mit den zwei coordinirten und in den Trimethanen mit den drei coordinirten Methankohlenstoffatomen verbunden sind, durch Hydroxyl ersetzt, so gehen aus dem Aethylen- und dem Methylen-Dimethan die Carbinole hervor:



Sie sind isomer, ersteres mit dem Aethyl-Methyl-Carbinol und dem Trimethylcarbinol, überhaupt mit den Butylalkoholen, letzteres mit dem Aethyl-Carbinol (Propylalkohol) und Dimethyl-Carbinol (Isopropylalkohol), wie folgende Formeln ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \\ H_2 \\ H,OH \end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Aethylen-Hydroxyl-Dimethan}} \text{ isomer mit } \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{matrix}\right\} C}_{\text{Aethyl-Methyl-Hydroxyl-Methan}} \text{ und mit } \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C.}_{\text{Trimethyl-Hydroxyl-Methan}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H,OH \end{matrix}\right\} C_2}_{\text{Methylen-Hydroxyl-Dimethan}} \text{ isomer mit } \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \\ OH \end{matrix}\right\} C}_{\text{Aethyl-Hydroxyl-Methan (Propylalkohol)}} \text{ und mit } \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{matrix}\right\} C.}_{\text{Dimethyl-Hydroxyl-Methan (Isopropylalkohol)}}$$

Die gleichen Beziehungen walten ob zwischen dem Monomethin-Trimethan und dem isomeren Trimethyl-Monomethan:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ H_3 \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3;}_{\text{Monomethin-Trimethan}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C;}_{\text{Trimethyl-Monomethan}}$$

und den correspondirenden hydroxylirten Verbindungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ H_3 \\ H_3 \\ H_2,OH \end{matrix}\right\} C_3;}_{\text{Methin-Hydroxyl Trimethan}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{matrix}\right\} C.}_{\text{Trimethyl Hydroxyl-Methan (Trimethylcarbinol)}}$$

Von ersteren lässt sich erwarten, dass es dem analog zusammengesetzten Trimethin-Hydroxyl-Trimethan:

$$\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ H_2, OH \end{matrix}\right\} C_3,$$

d. i. der Carbolsäure ähnliche Eigenschaften hat.

Es leuchtet ein, dass neben dem tertiären Trimethin-Trimethan (dem Benzol) und dem tertiären Trimethin-Hydroxyl-Trimethan (Carbolsäure) auch die entsprechenden secundären Verbindungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Dimethin-Trimethan}} \quad \text{und} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ H_3 \\ H_2, OH \end{matrix}\right\} C_3}_{\text{Dimethin-Hydroxyl-Trimethan}}$$

existiren, und dass in gleicher Weise secundäre Dimethane vorhanden sind, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} C_2;}_{\text{Dimethylen-Dimethan}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ H_2 \\ H, OH \end{matrix}\right\} C_2;}_{\text{Dimethylen-Hydroxyl-Dimethan}}$$

ferner eine der Pyrogallussäure correspondirende Dimethanverbindung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH \\ CH \\ CH \\ (OH)_3 \end{matrix}\right\} C_3;}_{\text{Pyrogallussäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}\right\} C_2.}_{\text{Trimethylen-Dihydroxyl-Dimethan}}$$

Die Vergleichung der Di- und Trimethane mit den Di- und Triaminen lässt die Entdeckung anderer, analog constituirter Verbindungen voraussehen. Wir verdanken Hofmann die sehr werthvolle Entdeckung, dass in den Diaminen

eins der zwei coordinirten Stickstoffatome durch dreiwerthigen Phosphor ersetzt werden kann; dem Aethylendiamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\N\end{matrix}$ correspondirt die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}$. Diese zwei Verbindungen sind selbst zwar noch nicht dargestellt, aber doch Derivate derselben.

Wir haben in dem Silicium ein nicht blos vierwerthiges, sondern auch in seinen Verbindungen dem Kohlenstoff mehrfach ähnliches Element, demselben wenigstens eben so ähnlich, wie der Phosphor dem Stickstoff. Es liegt deshalb die Vermuthung nahe, dass wir lernen werden, Di- und Trimethane darzustellen, welche ein resp. zwei coordinirte Methankohlenstoffatome durch Silicium substituirt enthalten. Es möge genügen, dieser Vorstellung, welche ich jetzt nicht weiter ausführen will, durch folgende wenige Formeln einen Ausdruck zu geben:

$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\\H_2\\H,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\end{matrix}$.

$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\Si\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\C\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\C\\Si\end{matrix}$.

$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\\Si\end{matrix}$; $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2,OH\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C\\Si\\Si\end{matrix}$.

So weit bis jetzt unsere Erfahrungen reichen, enthalten alle Verbindungen, welche wir aromatische nennen, Trimethin-Tricarbinradical $\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H_2\end{matrix}\right\}C_3$, das Phenyl, oder Abkömmlinge

davon. Essigsäure und Benzoësäure unterscheiden sich nicht dadurch von einander, dass in ersterer die Atome eine offene, in dieser eine geschlossene Kette, einen Ring, bilden — eine überhaupt unverständliche Fiction! — sondern darin, dass die Essigsäure ein Monocarbin, das Methyl, die Benzoësäure ein Tricarbin, das Phenyl, mit Carboxyl verbunden besitzen, oder, was dasselbe besagt, an Stelle des Wasserstoffatoms der Ameisensäure enthalten, von welcher beide sich ableiten.

Wir entbehren zur Zeit noch der präcisen Definition von: „fetten und aromatischen Verbindungen", gelangen aber vielleicht dazu, wenn wir drei Classen von organischen Stoffen unterscheiden, 1) solche, welche nur Monocarbine enthalten; 2) solche, welche nur Dicarbine, oder neben diesen noch Monocarbine enthalten; 3) solche, worin Tricarbine fungiren.

Zu der ersten Classe gehören die sog. fetten Säuren, ihre Alkohole, Aldehyde und Ketone, zu der zweiten die zweibasischen Säuren nebst den zugehörenden Alkoholen etc., die Mehrzahl der Kohlehydrate ff., zu der dritten Classe alle diejenigen Substanzen, welche wir aromatische zu nennen pflegen.

Nachdem von verschiedenen anderen Chemikern Vermuthungen über die Constitution des Traubenzuckers ausgesprochen sind, z. B. von Fittig (Grundriss der organischen Chemie 10. Aufl. S. 256), welcher daselbst eine Formel giebt, ohne dieselbe zu interpretiren, die Formel: CH_2-OH (CH . OH)$_4$ CHO, welche besagt, dass das Molekül Traubenzucker 1 At. Oxymethyl, 4 At. Oxymethylen und 1 At. Formyl enthalte, sei es mir gestattet, hier auch von meinem Standpunkte aus für den Traubenzucker eine Formel aufzustellen, und zugleich den Gedanken, welchen sie symbolisch ausdrückt, mit Worten auszusprechen. Die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(CH,\ HO)''\\(CH,\ HO)''\\(CH_2,\ HO)'\\(CH_2,\ HO)'\end{matrix}\right\}\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}$$

soll der Vorstellung symbolischen Ausdruck geben, dass der Traubenzucker ein Dicarbinol ist,

welches zwei Atome Oxymethylen und zwei Atome Oxymethyl enthält, mit einem Worte, dass der Traubenzucker Di-oxymethylen-Di-oxymethyl-Dicarbinol ist.

Noch sei bemerkt, dass die in obiger Formel sich ausdrückende Vorstellung von der Constitution des Traubenzuckers, von den Atomverschiebungen, welche im Molekül des Traubenzuckers sich vollziehen, wenn derselbe unter dem Einfluss der Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, und wenn er durch Caseïn sich zu Milchsäure umsetzt, ein anschauliches Bild und befriedigende Erklärung giebt.

Bei der Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure veranlasst die Hefe durch räthselhafte Kraft den Austausch der zwei Wasserstoffatome in jedem der zwei Oxymethylene durch je ein Atom Sauerstoff aus den zwei Oxymethylenen, in dem Sinne, wie folgende zwei Formeln ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}CH_2, HO\\CH, HO\end{matrix}\right\}COH \quad \left.\begin{matrix}CH_2, HO\\CH, HO\end{matrix}\right\}COH \;=\; \begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}CH_3, H_2\\CH_3, H_2\end{matrix}\right\}COH.$$

Selbstverständlich kann ein Körper von solcher Zusammensetzung, wie letztere Formel ausspricht, nicht bestehen. Es folgt sofort der Zerfall in 2 Mol. Alkohol und 2 Mol. Kohlensäure:

$$\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}CH_3, H_2\\CH_3, H_2\end{matrix}\right\}COH \;=\; \underbrace{2\,(CH_3, H_2\,COH)}_{\text{Alkohol}} + 2\,CO_2.$$

Die Umwandlung des Traubenzuckers in Milchsäure vollzieht sich dadurch, dass die zwei Sauerstoffatome der zwei Oxymethyle sich von den zwei Wasserstoffatomen ablösen, und auf die zwei Atome COH übergehen, wie sich in den Formeln ausspricht:

$$\left.\begin{matrix}CH_2, HO\\CH, HO\end{matrix}\right\}COH \quad \left.\begin{matrix}CH_2, HO\\CH, HO\end{matrix}\right\}COH \;\;\left.\begin{matrix}CH_3\\CH, HO\end{matrix}\right\}COOH \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH, HO\end{matrix}\right\}COOH.$$

Letzteres Product, welches selbstverständlich ebenfalls nicht existiren kann, spaltet sich sofort in zwei Moleküle Milchsäure:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH, HO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix} \left.\right\} = 2 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ HO \end{matrix}\right\} C\,COOH.$$

Milchsäure

Die Umwandlung des Traubenzuckers durch nascirenden Wasserstoff in Mannit gewinnt befriedigende Erklärung durch die Vorstellung, dass von den zwei Wasserstoffatomen, welche jener aufnimmt, eins sich mit einem Atom Oxymethylen zu Oxymethyl verbindet, und dass dieses nebst dem zweiten Wasserstoffatom, also zwei einwerthige Radicale, die Stelle des zweiwerthigen Oxymethylens vertritt, was folgende Formel ausdrückt:

$$\text{Mannit} = \begin{matrix} CH_2\,HO \\ H, CH_2\,HO \\ CH_2\,HO \\ CH, HO \end{matrix} \left.\begin{matrix} \\ \\ COH \\ COH \end{matrix}\right\}$$

d. i. Oxymethylen-Tri-oxymethyl-Hydro-Dicarbinol.

Ich enthalte mich, hier weitere, nahe liegende Hypothesen über die Constitution der sich aus dem Mannit ableitenden Verbindungen, so wie über die des Rohrzuckers, Amylums und anderer Kohlehydrate auszusprechen.

Leipzig, im Mai 1880

Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition;

von

Ludwig Schmelck.

I. Ueber die festen Bestandtheile des Seewassers.

Die ziemlich reichhaltige Literatur, welche Untersuchungen des Seewassers zum Gegenstande hat, geht bis auf den Schluss des vorigen Jahrhunderts zurück. Diejenigen Che-

miker, die vom Anfang an dieses Thema der Behandlung unterzogen, mussten natürlich das Hauptgewicht darauf legen, den gesammten Salzgehalt des Wassers oder sein entsprechendes specifisches Gewicht in den verschiedenen Theilen des Oceans zu bestimmen. Die ersten darauf bezüglichen Arbeiten führten bald zu dem Schlusse, dass der Salzgehalt des Seewassers keinen anderen, durch die damaligen analytischen Hülfsmittel nachweisbaren Veränderungen unterworfen sei als solchen, die aus besonderen, schon früher bekannten Naturverhältnissen, wie der durch das Schmelzen grosser Eismassen in den Polargegenden hervorgerufenen Verdünnung, nothwendig hervorgehen müssen. Diese Gleichartigkeit des Meeres hinsichtlich des gesammten Salzgehaltes machte natürlich auch die Annahme wahrscheinlich, dass das Verhältniss zwischen den einzelnen Bestandtheilen von einer ähnlichen unveränderlichen Beschaffenheit sei.

Obgleich die ersten Versuche, die Zusammensetzung der Seesalze zu bestimmen, zu keinen solchen Resultaten führten, welche der jetzige Standpunkt der Chemie als übereinstimmend bezeichnen würde, sehen wir doch schon Marcet (Phil. trans. 1822) den Schluss aus seinen Meerwasseranalysen ziehen, dass nur eine sehr geringe Verschiedenheit im Verhältniss zwischen Kalk, Magnesia, Chlor und Schwefelsäure im Seewasser herrsche. Dass das Meer eine gleichartige Mischung, oder dass die Veränderungen in seiner Zusammensetzung nur gering sein können, ist später durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt worden; allein der grösste Theil der in dieser Richtung ausgeführten Analysen ist doch — bis zu der Zeit, als Forchhammer seine Abhandlung über das Meerwasser veröffentlichte — ziemlich werthlos, weil sie im Allgemeinen mit allzu grossen Fehlern behaftet sind, um irgend welche Bedeutung, von einem neueren Standpunkte aus betrachtet, haben zu können. Die zahlreichen und vorzüglichen Untersuchungen, welche Forchhammer, um in dieser Sache zur Klarheit zu kommen, ausgeführt hat, zeigen deutlich, dass man mit grosser Sorgfalt arbeiten muss, damit die Analysenfehler nicht grösser werden, als die kleinen Variationen in der Zusammensetzung des Meeres.

Dieser ausgezeichnete Forscher hat 180 Wasserproben aus den verschiedenen Theilen des Weltmeeres untersucht und dabei seine Analysen mit einer solchen Gründlichkeit und Genauigkeit ausgeführt, dass sie eine ganz andere Bedeutung als die vorhergehenden gewinnen. Doch können, wie Forchhammer selbst bemerkt, einige Einwendungen bezüglich der Einsammlung der Wasserproben gemacht werden, welche grösstentheils von verschiedenen Seefahrern mitgebracht wurden, wodurch man nicht immer die nothwendige Garantie haben konnte, dass sie sorgfältig geschöpft und aufbewahrt worden waren. Die Fehlerquellen, die auf diese Weise entstehen konnten, sind vielleicht daran Schuld, dass man in den Forchhammer'schen Tabellen hin und wieder Mangel an Uebereinstimmung findet, während der überwiegende Theil der Zahlen nur kleine und im Allgemeinen leicht verständliche Differenzen aufweist.

Um Wasser aus der Tiefe heraufzuholen, bediente sich Forchhammer einer zugestopften leeren Flasche, welche nach der bestimmten Tiefe hinuntergeführt wurde, wo dann das Wasser den Stopfen eindrückte und die Flasche füllte. Beim Heraufnehmen wurde in Folge der zunehmenden Wärme und des abnehmenden Druckes der Stopfen wieder auf seinen Platz in der Mündung der Flasche hingebracht. Man sieht leicht ein, dass dieses Verfahren keine hinreichende Sicherheit dafür gewährt, dass das geschöpfte Wasser wirklich von der bestimmten Tiefe herstammt, und Forchhammer gesteht auch die Mängel seiner Methode willig ein.

Die auf diese Weise von Forchhammer angestellten Tiefwasserbeobachtungen sind an Zahl ziemlich gering; seine Untersuchungen beschränken sich im Allgemeinen auf die höheren Wasserschichten, so dass man daraus keine Schlüsse auf dasjenige Wasser ziehen kann, welches sich mit dem Meeresboden in näherer Berührung befindet. Es wäre ja möglich, dass sich hier andere Kräfte — z. B. das Thierleben oder die Beschaffenheit des Meeresbodens — geltend machen, welche Veränderungen in der Zusammensetzung des Seewassers hervorbringen könnten. Andere Chemiker haben zwar später dieses Thema behandelt, und einige haben auch

gefunden, dass das Wasser in der Nähe des Bodens eine andere Zusammensetzung, als dasjenige von der Oberfläche hat; allein diese Beobachtungen sind in verschiedenen Richtungen so unvollständig, dass genauere Untersuchungen von Interesse sein müssen.

Die norwegische Nordmeerexpedition, welche in den Jahren 1876, 1877 und 1878 eine Untersuchung des Meeres zwischen Norwegen, den Färöer, Island, Jan-Mayn und Spitzbergen in physikalischer, chemischer und zoologischer Richtung vornahm, hatte zum Aufbewahren der Wasserproben für eine hinreichende Anzahl mit Glasstöpseln versehener Flaschen (die meisten fassten zwei, einige fünf Liter) gesorgt. Die Proben wurden theils von der Oberfläche, theils von dem Boden und den zwischenliegenden Tiefen mit Hülfe eines von Hrn. Capitain Wille construirten Wasserholers[1]) geschöpft. Sowohl das Heraufholen des Wassers, als auch das Füllen der Flaschen geschah mit der grössten Sorgfalt, beaufsichtigt entweder von Hrn. Tornöe, der vom Jahre 1877 an als der Chemiker der Expedition angestellt war, oder von mir, der ich mich im folgenden Jahre an der Expedition betheiligte, weil Hr. Tornöe nicht alle während der Reise nothwendigen chemischen Arbeiten allein bewältigen konnte. Die von uns mitgebrachten Wasserproben sind nördlich vom nördlichen Polarkreise genommen, die übrigen, welche südlich vom Polarkreise geschöpft wurden, sind in derselben Weise von Hrn. Svendsen, dem Chemiker der Expedition auf der ersten Reise im Jahre 1876, eingesammelt und aufbewahrt worden.

Alle am Bord ausgeführten Arbeiten, wie: Auskochen der Luft, Bestimmung der Kohlensäure, des Chlors und des spécifischen Gewichts, sind später von meinem Freunde, Hrn. Tornöe, bearbeitet und discutirt worden. Hr. Tornöe hat den physikalisch-chemischen Theil der Arbeit übernommen, während für mich übrig blieb, die mitgebrachten Wasserproben auf die festen Bestandtheile chemisch zu untersuchen.

[1]) Zeichnung und Beschreibung dieses Apparates finden sich in Tornöe's Abhandlung: Ueber die im Seewasser gelöste Luft. Dies. Journ. [2] **19**, 406.

Bei diesen Untersuchungen habe ich mir als Ziel gesteckt, herauszufinden, in wie weit das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen des Seewassers so grossen Veränderungen ausgesetzt sei, dass sie sich durch die genauesten analytischen Methoden nachweisen lassen, und ob die gefundenen Zahlen irgend welche Regelmässigkeit bezüglich der möglichen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Seewassers erkennen lassen. Mit diesem Ziel vor Augen habe ich fast ausschliesslich diejenigen Bestandtheile des Meeres berücksichtigt, welche sich erstens mit der grössten Leichtigkeit und Sicherheit bestimmen lassen, und zweitens — aller Erfahrung und Wahrscheinlichkeit gemäss — diejenigen Stoffe sein müssen, welche vorzugsweise von anderen im Meere vorkommenden Kräften beeinflusst werden. Die Aufmerksamkeit musste hier zunächst auf Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Chlor gelenkt werden. Natron, Kali und die übrigen, in geringerer Menge vorkommenden Basen und Säuren haben bezüglich der vorliegenden Frage wenig oder kein Interesse, weil sie nicht mit der nothwendigen Genauigkeit bestimmt werden können. Was die Alkalien betrifft, kann man sich auch nicht denken, dass sie von fremden Einflüssen so sehr abhängig sein sollten; eine Variation in der Menge des Chlornatriums, welches ja den überwiegenden Theil der Meersalze ausmacht, würde mit einer entsprechenden Veränderung im specifischen Gewichte des Wassers eindeutig sein. Da indessen zwischen den Zahlen, die von verschiedenen Chemikern für die Kalimenge im Seewasser gefunden sind, wenig Uebereinstimmung herrscht, so habe ich, um vergleichen zu können, diesen Bestandtheil in einigen Wasserproben von verschiedenen Punkten des Meeres bestimmt.

Unter den Salzen, die in geringerer Menge vorkommen, hat besonders der kohlensaure Kalk die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Viele haben diese Verbindung durch längeres Kochen einer gewissen Quantität des Seewassers — unter stetiger Erneuerung des verdampfenden Wassers — und Wägen des dadurch ausgeschiedenen Niederschlages bestimmt. Durch Analysen dieses Niederschlages

habe ich jedoch keine Spur Kalk darin finden können[1]); es zeigte sich, dass er aus Magnesia mit wenig Eisen und Phosphorsäure und kaum merkbaren Spuren von Kohlensäure besteht. Dampft man dagegen ein Liter Seewasser zum halben Volum ein, so bildet sich ein aus kohlensaurem Kalk und Gyps bestehender und nur kleine Mengen Magnesia enthaltender Niederschlag; ob aber der so ausgeschiedene kohlensaure Kalk wirklich als solcher im Seewasser gelöst gewesen, lässt sich natürlich durch diesen Versuch nicht entscheiden. Es scheint vielmehr aus Tornöe's Untersuchung über die Kohlensäure im Seewasser mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass diese Säure vorzugsweise an Natron als doppelt-kohlensaures Salz gebunden sein muss.

Nach weiterem Eindampfen des Seewassers scheiden sich Gyps und Chlornatrium aus, und nachdem sich die Hauptmasse des Kochsalzes abgesetzt hat, enthält die Mutterlauge noch sämmtliche Kali- und Magnesiasalze, die von Anfang an im Wasser gelöst gewesen. In einer durch Eindampfen von 20 Liter Seewasser erhaltenen Mutterlauge ist es mir gelungen, nach der von Koetstorfer[2]) angegebenen Methode Jod nachzuweisen. Beim Abkühlen unter 0° schieden sie Krystalle von schwefelsaurem Natron, bei höherer Temperatur solche von schwefelsaurer Magnesia aus.

Forchhammer giebt in seiner Abhandlung über das Seewasser an, er habe in den erhaltenen Proben mehrmals Schwefelwasserstoff gefunden, fügt jedoch hinzu, diese Verbindung könne möglicherweise durch ein weniger sorgfältiges Reinigen der Flaschen entstanden sein; in einzelnen Fällen aber fühlt er sich überzeugt, dass sie sich aus den eigenen Bestandtheilen des Seewassers müsse gebildet haben. Ich habe niemals beim Oeffnen der von der Expedition mitgebrachten Flaschen den charakteristischen Geruch dieses Gases spüren können; selbst einige ausnahmsweise in gewöhnlichen, mit Korkstopfen versehenen Flaschen aufbewahrten

[1]) Vgl. Tornöe's Abhandlung: Ueber die Kohlensäure im Seewasser, dies. Journ. [2] 20, 44.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie 1878, S. 305.

Wasserproben wurden, trotzdem das Oeffnen erst nach ein paar Jahren geschehen, vollständig geruchlos befunden. Nach der Annahme Forchhammer's sollte sich der Schwefelwasserstoff durch die Oxydation der organischen Stoffe auf Kosten der schwefelsauren Salze gebildet haben.

Um die organischen Bestandtheile des Seewassers zu bestimmen, benutzte Forchhammer das Kochen mit Chamäleon und führte dadurch eine Methode ein, die bekanntlich später auf Trinkwasser eine ausgedehnte Anwendung gefunden hat. Er versetzte das Seewasser mit so viel einer bekannten Lösung von übermangansaurem Kali, dass es nach Aufkochen und 12stündigem Stehen eine röthliche Farbe behielt; das überschüssige Chamäleon wurde durch Bestimmen der zum Hervorbringen derselben Farbe in demselben Volum reinen Wassers nöthigen Menge gefunden.

Beim Anwenden dieser Methode habe ich gefunden, dass 100 Grm. Seewasser im Allgemeinen 0,0005 Grm. übermangansaures Kali, entsprechend ungefähr 0,0025 pCt. organischen Stoffen, entfärben. Dies ist weniger als die Hälfte dessen, was Forchhammer als Mittelzahl für die organischen Bestandtheile des Meeres gefunden hat, stimmt aber mit einigen Bestimmungen ganz gut überein, welche in neuerer Zeit von Prof. Almén[1]) in einigen Wasserproben aus der Gegend um Spitzbergen ausgeführt sind. Almén bedient sich hierzu derselben Methode als beim Trinkwasser, indem er dem Seewasser Schwefelsäure zufügt und durch wiederholtes Kochen mit Chamäleon die organischen Stoffe oxydirt. Um der nachtheiligen Wirkung der Chlormetalle vorzubeugen, verdünnt er im Voraus mit destillirtem Wasser. In dieser Weise findet er, dass 100 Ccm. Wasser aus dem Eismeere 0,0018—0,0038 Grm. organischer Substanzen enthalten. Die Nordsee, Skagerak und Kattegat sollen nach seinen Untersuchungen eine grössere Menge organischer Bestandtheile enthalten, aber doch nicht so viel wie das süsse Wasser aus Flüssen und Binnenseen, woraus hervorgeht, dass

[1]) Svenska läkaresällskapets nya handlingar Ser. II, del III Stockholm 1871.

das Seewasser nicht vor diesem mit einem besonderen reducirenden Vermögen begabt ist.

In vielen der von der Expedition mitgebrachten Flaschen hatte sich im Laufe der Zeit ein unbedeutender flockiger Niederschlag von organischen Stoffen ausgeschieden, welcher sich unter dem Mikroskop als Diatomeen enthaltend erwies. Das Filtrat verhielt sich doch dem übermangansauren Kali gegenüber ganz wie gewöhnlich.

Zur Bestimmung des Kalks, der Magnesia und der Schwefelsäure im Meerwasser habe ich mich der gewöhnlichen, wohlbekannten Methoden bedient; die vorbereitenden Untersuchungen aber, welche ich gemacht habe, um mich von ihrer Zuverlässigkeit zu vergewissern, haben mir gezeigt, dass sie nicht immer so genaue und übereinstimmende Resultate als für eine Arbeit, wie die vorliegende nöthig, geben, wenn man nicht in einzelnen Richtungen einige Vorsichtsmaassregeln nimmt, die in den analytischen Lehrbüchern nicht eingehend genug besprochen sind. Ich will daher im Folgenden auf die Methoden, die ich, um die genauesten Bestimmungen zu erhalten, angewandt habe, etwas näher eingehen.

Kalk und Magnesia.

Zur Bestimmung dieser Stoffe wurde $^1/_4$ Liter Seewasser abgewogen. Nachdem die Magnesia durch Zusatz von ungefähr 25 Ccm. conc. Salzsäure und darauf folgendes Neutralisiren mit conc. Ammoniaklösung bis zum geringen Ueberschusse am Ausfallen verhindert worden, wurde der Kalk durch einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak in der Kälte niedergeschlagen. Nach dem Stehen über Nacht wurde der Niederschlag abfiltrirt, in warmer Salzsäure gelöst und mit Ammoniak und einigen Tropfen oxalsauren Ammoniaks in der Siedhitze wieder ausgefällt. Nach 12 Stunden wurde der Niederschlag auf's Filter gebracht und schliesslich als Aetzkalk bestimmt. Die Gegenwart des Chlornatriums hat auf die Bestimmung des Kalks keinen nachtheiligen Einfluss, scheint dagegen dazu beizutragen, dass der oxalsaure Kalk schön krystallinisch ausfällt.

Die folgenden Controlbestimmungen zeigen die Zuverlässigkeit der Analysen:

In	No. 1	wurden	gefunden:	0,0595	und	0,0602	%	CaO.
„	„ 11	„	„	0,0580	„	0,0590	„	„
„	„ 26	„	„	0,0590	„	0,0596	„	„
„	„ 33	„	„	0,0585	„	0,0595	„	„
„	„ 34	„	„	0,0590	„	0,0593	„	„
„	„ 35	„	„	0,0585	„	0,0588	„	„
„	„ 36	„	„	0,0577	„	0,0579	„	„
„	„ 49	„	„	0,0578	„	0,0582	„	„
„	„ 50	„	„	0,0583	„	0,0588	„	„

Die grösste Differenz zwischen den Bestimmungen in einer und derselben Wasserprobe ist demnach 0,001 %.

Zur Bestimmung der Magnesia wurden die zwei Filtrate von den Kalkniederschlägen in einer Platinschale bis auf ungefähr 150 Ccm. eingedampft und nachher mit phosphorsaurem Natron und einer so grossen Menge conc. Ammoniakflüssigkeit, dass sie etwa ein Drittel der gesammten Flüssigkeit an Volum ausmacht, gefällt. Wenn man diese Vorsichtsmaassregel, einen so grossen Ueberschuss an Ammoniak hinzuzufügen, nicht beobachtet, wird man wenig übereinstimmende Resultate erhalten. Bei Anwendung verschiedener Mengen Ammoniak fand ich in einer und derselben Wasserprobe folgende Zahlen für Magnesia:

Bei	1	Th.	conc.	Ammoniaklösg.	auf	9	Th.	Flüssigkeit:	0,2044	% MgO.
„	1	„	„	„	„	5	„	„	0,2061	„ „
„	1	„	„	„	„	2	„	„	0,2140	„ „

In einer anderen Probe wurde in derselben Weise gefunden:

Bei	1	Th.	conc.	Ammoniaklösg.	auf	9	Th.	Flüssigkeit:	0,2054	% MgO.
„	1	„	„	„	„	2	„	„	0,2112	„ „

Die Nothwendigkeit, einen solchen Ueberschuss an Ammoniak zuzufügen, um nach dieser Methode eine genaue Bestimmung der Magnesia zu erreichen, ist in den analytischen Lehrbüchern zu wenig hervorgehoben. Wahrscheinlich ist diese weniger beachtete Fehlerquelle der Grund, warum mehrere Chemiker sehr auseinandergehende und niedrige Zahlen für Magnesia im Seewasser gefunden haben.

Forchhammer, dessen Resultate bezüglich der Kalk- und Magnesiamenge mit meinen Analysen gut übereinstimmen, dampfte das Filtrat von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia zur Trockne ein und bekam beim Lösen des Rückstandes in Ammoniak immer einen kleinen Rest, aus dem phosphorsauren Salze bestehend, ungelöst. Dieses Eindampfen ist jedoch nicht nöthig, wenn man vor der Fällung die Flüssigkeit zum möglichst geringen Volum concentrirt und den hinreichenden Ueberschuss an Ammoniak zufügt. Wenn alsdann, nach 24stündigem Stehen, der Niederschlag abfiltrirt wird, so giebt das Filtrat beim Eindampfen keinen Rest an phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln aber kann die Magnesia im Meerwasser doch nicht mit derselben Sicherheit wie Kalk und Schwefelsäure bestimmt werden. Die nachfolgenden Zahlen zeigen die Differenzen der Controlbestimmungen.

In No. 33 wurden gefunden: 0,2160 und 0,2200 % MgO.
„ „ 35 „ „ 0,2180 „ 0,2207 „ „
„ „ 36 „ „ 0,2173 „ 0,2180 „ „
Die grösste Differenz = 0,004 %.

Schwefelsäure.

Zu dieser Bestimmung habe ich jedesmal ca. 100 Grm. Seewasser abgewogen. Es wurden 8—10 Tropfen conc. Salzsäure zugefügt und mit Chlorbarium in der Siedhitze gefällt; um einen nachtheiligen Ueberschuss zu verhindern, wurde die Chlorbariumlösung aus einer Bürette zugetröpfelt. Das Gefäss mit dem Niederschlage wurde dann 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen, und erst nach Ablauf dieser Zeit geschah das Abfiltriren. In dieser Weise wurden bei den Controlbestimmungen die folgenden Zahlen erhalten:

In No. 6 wurden gefunden: 0,2226 und 0,2236 % SO_3.
„ „ 11 „ „ 0,2145 „ 0,2155 „ „
„ „ 12 „ „ 0,2219 „ 0,2221 „ „
„ „ 40 „ „ 0,2176 „ 0,2195 „ „
„ „ 42 „ „ 0,2156 „ 0,2165 „ „
Die grösste Differenz = 0,0019 %.

Wenn man den Niederschlag in der Wärme sich ab-

setzen lässt und ihn bei derselben Temperatur abfiltrirt, verliert man immer etwas schwefelsauren Baryt, weil dieser in warmem Seewasser etwas löslich ist; das Filtrat scheidet in der That beim Erkalten und Stehen einen krystallinischen Niederschlag von Schwerspath ab. Diese Löslichkeit rührt von der Gegenwart des Chlornatriums her, wie ich mich durch vergleichende Versuche mit einer Kochsalzlösung von einer derjenigen des Seewassers entsprechenden Concentration überzeugt habe. Um in dieser mit ein wenig Schwefelsäure oder schwefelsaurem Kali versetzten Lösung einen Niederschlag hervorzubringen, ist eine grössere Quantität einer verdünnten Chlorbariumlösung nöthig, als in dem gleichen Volumen reinen Wassers, wozu die gleiche Menge Schwefelsäure gefügt ist. Die Fehler, welche in den Bestimmungen entstehen können, wenn man den Niederschlag bei gewöhnlicher Wasserbadtemperatur, 80°—90°, abfiltrirt, sind zwar nicht bedeutend, geben sich aber doch klar zu erkennen, da sie im Allgemeinen um ein Mehrfaches grösser sind als die Differenzen zwischen den obengenannten Controlbestimmungen. [1])

---

[1]) Als Beispiele können die folgenden Analysen angeführt werden:

	Beim Filtriren in d. Wärme:	Beim Filtriren in d. Kälte:
In No. 20 wurden gefunden:	0,2172	0,2204 % SO_3
„ „ 37 „ „	0,2140	0,2194 „ „
„ „ 38 „ „	0,2144	0,2183 „ „
„ „ 44 „ „	0,2087	0,2120 „ „
„ „ 46 „ „	0,2140	0,2205 „ „
„ „ 48 „ „	0,2110	0,2150 „ „
„ „ 49 „ „	0,2207	0,2215 „ „

Wenn man die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in warmem Seewasser nicht berücksichtigt, wird man demnach einen Fehler begehen, der im Allgemeinen etwa 0,004 % beträgt. R. Fresenius hat (Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 52) das lösende oder verunreinigende Vermögen verschiedener Salze dem schwefelsauren Baryt gegenüber untersucht und dabei gefunden, dass das Chlornatrium keinen nachtheiligen Einfluss auf die Schwefelsäurebestimmung ausübt. Bei Analysen, wo es auf einen besonderen Grad der Genauigkeit ankommt, hat dies, nach dem oben Angeführten, seine Richtigkeit nur unter der

Kali.

Die Bestimmung des Kalis, welche lange Zeit und umständliche Arbeit erfordert, habe ich, wie schon früher bemerkt, nur in einigen wenigen Wasserproben ausgeführt. Ich habe dazu ca. 50 Grm. Seewasser angewandt und Kalk und Magnesia nach der von Classen[1]) angegebenen Methode mittelst oxalsauren Ammoniaks, Alkohol und Essigsäure abgeschieden. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, die Ammoniaksalze verjagt und die rückständige Salzmasse durch wiederholtes Glühen mit überschüssigem Salmiak von Schwefelsäure befreit. Die gesammten Chloride wurden danach in Wasser gelöst, in Platindoppelsalze übergeführt und dann nach der von Fresenius zur Bestimmung des Kalis und Natrons in Mineralwässern vorgeschriebenen Methode behandelt. Es ist indessen sehr schwierig, durch Abdampfen mit Salmiak alle Schwefelsäure zu entfernen, und das dargestellte Kaliumplatinchlorid enthielt daher immer Spuren schwefelsaurer Salze. Es ist somit möglich, dass die gefundenen Kalimengen etwas zu hoch sind, obschon die Bestimmungen in den verschiedenen Wasserproben unter einander einigermaassen gut übereinstimmen.

Wenn man im Voraus die gesammten Chloride wägt und die erhaltene Chlorbestimmung davon abzieht, könnte

---

Voraussetzung, dass man den Niederschlag in der Kälte absetzen lässt. In wie weit Fresenius bei seinen Versuchen diese Vorsichtsmaassregel beobachtet hat, geht aus seiner Abhandlung nicht hervor; zwei Bestimmungen aber, die er mit oder ohne Zusatz von Chlornatrium ausgeführt hat, zeigen eine Differenz, die zu Gunsten der Löslichkeit des schwefelsauren Baryts ausfällt, ob sie gleich zu unbedeutend ist, um bei einer einzelnen Bestimmung berücksichtigt zu werden.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in kaltem Seewasser ist kaum nachweisbar; beim Zufügen einer verdünnten Chlorbariumlösung erscheint hier der Niederschlag eben so schnell wie in einer Lösung von schwefelsaurem Kali in reinem Wasser.

Das Chlormagnesium kommt im Seewasser in zu geringer Menge vor, um auf die Schwefelsäurebestimmung einen nachtheiligen Einfluss ausüben zu können. Ueberdies habe ich mich durch Versuche überzeugt, dass selbst eine concentrirtere Lösung dieses Salzes auf das Ausfallen des schwefelsauren Baryts keine merkbare Einwirkung hat.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1879, 4, 374.

man also den Chlornatriumgehalt des Seewassers finden. Da aber die Chloride gewöhnlich mit kleinen Mengen Schwefelsäure und Magnesia, die durch die vorhergehenden Operationen nicht vollständig entfernt worden sind, sowie mit von den Ammoniaksalzen stammenden Kohletheilchen verunreinigt sind, wird man durch diese indirecte Bestimmung für das Chlornatrium allzu hohe und nicht übereinstimmende Zahlen erhalten. In dieser Weise wird man gewöhnlich ungefähr 2,8 % Chlornatrium finden, während eine andere, später zu erwähnende Berechnung eine Zahl, die 2,7 % kaum überschreitet, ergiebt.

Chlor.

Bezüglich dieser Bestimmungen, die am Bord durch Titriren ausgeführt wurden, verweise ich auf die von H. Tornöe publicirte Abhandlung: Ueber den Salzgehalt des norwegischen Nordmeeres.[1]) Um den gesammten Salzgehalt des Wassers zu bestimmen, hat H. Tornöe eine gewisse Quantität zur Trockne verdampft, den Rückstand über einer Bunsen'schen Lampe einige Minuten geglüht und dann den Verlust an Salzsäure durch Titriren corrigirt. Auf Grundlage dieser in einigen Wasserproben ausgeführten Bestimmungen hat er mittelst der Chlormenge und des specifischen Gewichtes den Salzgehalt der übrigen berechnet.

In der folgenden Tabelle habe ich die Bestimmungen nach den Nummern der Stationen, wo die Wasserproben genommen sind, geordnet. Die Bestandtheile sind in Tab. I als Procente des Seewassers berechnet; in Tab. II habe ich, ähnlich wie es Forchhammer that, das Verhältniss der Bestandtheile zur Chlormenge, diese gleich 100 gesetzt, ausgedrückt.

Das specifische Gewicht des Seewassers ist in der Tabelle bei 17,5°, mit Wasser von derselben Temperatur verglichen, angeführt.

Die in Klammern stehenden Zahlen sind entweder durch Berechnung gefunden oder aus Bestimmungen von Wasserproben, welche an nahe liegenden Orten geschöpft wurden, abgeleitet.

[1]) Wien. Acad. Ber. 1880.

Tabelle I.

No.	Station No.	Breite.	Länge von Greenwich.	Tiefe in engl. Faden.	Spec. Gewicht bei 17,5°	CaO	MgO	K_2O	SO_3	Cl	Gesammt. Salzgehalt.	Anmerkungen.
1	3	61° 5,2′	5°15,3′ O	618	1,0266	{0,0595 {0,0602	{0,2214	—	0,2202	—	3,51	Sognefjorden.
2	37	62 28,3	2 29 W	690	1,0270	0,0573	0,2260	—	0,2242	—	3,56	
3	51	65 53	7 18 „	1163	1,02665	0,0575	0,2197	—	0,2192	—	3,52	
4	52	65 47,5	3 7 „	0	1,0268	0,0585	0,2249	—	0,2273	—	3,53	
5	52	65 47,5	3 7 „	515*	1,02675	0,0566	0,2190	—	0,2243	—	3,53	
6	52	65 47,5	3 7 „	1861	1,0267	0,0572	0,2202	{0,0476 {0,0470	0,2236 0,2226	— —	3,52	
7	52	Die Nordküste d. Naalsö		0	1,0269	0,0580	—	—	—	—	3,55	Färö-Inseln.
8	52	63 23	20 45 W	0	1,0266	0,0575	0,2177	—	0,2190	—	(3,50)	Südküste Islands.
9	87	64 2	5 35 O	498	(1,0266)	0,0594	0,2210	—	0,2220	—	—	
10	107	65 21	10 44 „	172	—	0,0574	0,2180	—	0,2197	—	(3,51)	
11	143	66 58	10 33 „	0	1,0257	{0,0580 {0,0590	0,2134 0,2134	— —	0,2145 0,2155	{1,899	3,42	
12	143	66 58	10 33 „	189	1,0265	0,0572	0,2230	—	{0,2219 {0,2221	{1,956	3,52	
13	183	69 59,5	6 15 „	0	1,0267	0,0594	0,2240	—	0,2221	(1,952)	3,52	
14	183	69 59,5	6 15 „	1600*	(1,0267)	0,0560	0,2260	—	—	—	—	
15	184	70 4	9 50 „	1547	1,0265	0,0572	0,2219	—	{0,2204 {0,2206	{1,935	3,50	
16	189	69 41	15 42 „	0	1,0263	0,0577	—	—	—	1,923	3,48	
17	189	69 41	15 42 „	860	1,0266	0,0587	—	—	—	1,931	3,50	
18	215	70 53	2 0 W	0	1,0267	0,0561	0,2290	—	(0,2183)	1,945	3,52	
19	215	70 53	2 0 „	200*	1,0267	0,0586	0,2175	—	0,2230	1,945	3,52	
20	226	71 0	7 55 „	0	1,0261	0,0575	0,2159	—	0,2204	1,893	3,43	
21	226	71 0	7 55 „	340	1,02635	0,0598	0,2202	0,0479	0,2226	1,936	3,49	
22	240	69 2	11 26 „	0	(1,0264)	0,0570	0,2240	—	0,2205	—	3,48	
23	245	68 21	2 5 „	0	1,0268	0,0589	0,2206	—	0,2197	—	3,53	
24	247	68 5,5	2 24 O	0	1,0267	0,0582	0,2250	—	0,2215	1,954	3,53	
25	247	68 5,5	2 24 „	500	1,0266	0,0586	0,2160	—	0,2226	1,927	3,53	
26	254	67 27	13 25 „	140	1,0267	{0,0590	{0,2240	—	0,2221	1,931	3,51	Vestfjorden.

24	247	68 5,5	2 24	Ö	0	1,0267	0,0582	0,2250	—	0,2197	—	3,53		
25	247	68 5,5	2 24	„	500	1,0266	0,0586	0,2160	—	0,2226	1,927	3,53		
26	254	67 27	13 25	„	140	1,0267	0,0590 0,0596	0,2240	—	0,2221	1,931	3,51		Vestfjorden.
27	256	70 8,5	23 4	„	0	—	0,0312	0,1219	—	0,1246	1,118	2,02		Altenfjord.
28	264	70 56	35 37	„	0	1,0264	0,0584	0,2184	0,0451	0,2187	1,929	3,49		
29	264	70 56	35 37	„	86	1,0266	0,0587	0,2218	0,0492	0,2187	1,934	3,51		
30	275	74 8	31 12	„	0	1,0265	0,0565	0,2170	—	0,2230	1,935	3,50		
31	293	71 7	21 11	„	0	—	0,0584	—	—	—	(1,909)	(3,45)		
32	293	71 7	21 11	„	95	—	0,0570	—	—	—	1,943	3,51		
33	295	71 59	11 40	„	0	1,02665	0,0595 0,0585	0,2160 0,2200	—	0,2235	1,942	3,52		
34	295	71 59	11 40	„	100	1,0266	0,0593 0,0590	0,2232	—	0,2212	1,942	3,51		
35	295	71 59	11 40	„	600	1,0265	0,0588 0,0585	0,2180 0,2207	— —	0,2220	1,936	3,50		
36	295	71 59	11 40	„	1110	1,0266	0,0577 0,0579	0,2173 0,2180	0,0482	0,2200	1,034	3,51		
37	297	72 36,5	5 12	„	0	1,0262	0,0580	0,2203	—	0,2194	1,928	3,48		
38	297	72 36,5	5 12	„	1280	1,0263	0,0593	0,2215	—	0,2183	1,926	3,48		
39	300	73 10	3 22	W	0	1,0247	0,0552	0,2037	—	0,2051	1,810	3,278		Im Treibeise.
40	303	75 12	3 2	Ö	0	1,02615	0,0576	0,2153	—	0,2176 0,2195	1,914	3,46		
41	304	75 3	4 51	„	1735	1,0263	0,0577	0,2240	—	0,2218	1,940	3,49		
42	306	75 0	10 27	„	1334	1,0263	0,0587	0,2178	—	0,2156 0,2165	1,920	3,47		
43	323	72 54	21 51	„	223	1,0265	0,0586	0,2199	—	0,2250	1,933	3,50		
44	339	76 30	15 29	„	0	1,0254	0,0554	0,2102	—	0,2120	1,867	3,37		Südsp. Spitzbergen.
45	350	76 26	0 29	W	0	1,0254	0,0555	(0,2125)	—	0,2144	1,872	3,37		Dicht an d. Eiskante.
46	350	76 26	0 29	„	300	1,0263	0,0563	0,2193	—	0,2205	1,922	3,48		
47	350	76 26	0 29	„	1686	1,0260	0,0573	0,2224	—	0,2193	1,916	3,45		
48	351	77 50	0 9	„	0	—	0,0570	0,2120	—	0,2150	—	(3,40)		
49	362	79 59	5 40	Ö	0	1,02615	0,0578 0,0582	0,2156	—	0,2215	1,917	3,46 3,503		
50	362	79 59	5 40	„	459	1,0262	0,0588 0,0583	0,2165	0,0454	0,2192	1,922	3,47		
51	373	78 10	14 26	„	120	—	0,0575	0,2230	—	0,2213	—	—		Isfjorden.

* bezeichnet die intermediären Tiefen.

Tabelle II.

Cl = 100

No.	CaO	MgO	SO_3	No.	CaO	MgO	SO_3
11	3,081	11,237	11,322	33	3,038	11,225	11,509
12	2,924	11,401	11,355	34	3,046	11,493	11,390
13	3,043	11,475	11,378	35	3,029	11,330	11,467
15	2,956	11,416	11,136	36	2,988	11,254	11,479
16	3,000	—	—	37	3,008	11,426	11,379
17	3,040	—	—	38	3,079	11,500	11,334
18	2,884	11,773	—	39	3,048	11,254	11,365
19	3,013	11,182	11,465	40	3,009	11,249	11,418
20	3,037	11,405	11,643	41	2,974	11,546	11,434
21	3,088	11,374	11,498	42	3,057	11,344	11,253
24	2,978	11,515	11,336	43	3,032	11,376	11,640
25	3,041	11,209	11,551	44	2,967	11,259	11,157
26	3,071	11,600	11,502	45	2,964	—	11,453
27	2,790	10,903	11,145	46	2,929	11,410	11,472
28	3,027	11,326	11,337	47	2,991	11,608	11,446
29	3,035	11,468	11,308	49	3,026	11,257	11,555
30	2,920	11,214	11,473	50	3,044	11,264	11,524
32	2,933	—	—				

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist der Kalkgehalt in den Wasserproben aus dem offenen Meere, mit einem specifischen Gewichte von 1,0260—1,0270, niemals höher als zu 0,0598 % oder niedriger als zu 0,0560 % gefunden. Uebrigens sind es von 42 Stationen nur 11 Kalkbestimmungen, die nicht zwischen den Zahlen 0,0590 und 0,0570 liegen, sondern theils über, theils unter diese Grenzen fallen, und bei welchen also die Differenzen mehr als 0,002 % betragen. Obschon also die gefundenen Zahlen zum grösseren Theil so wenig auseinandergehen, dass die Differenzen nicht sonderlich grösser als die Analysenfehler sind, und insofern ausser Betracht gesetzt werden können, zeigen doch die vorher angeführten Controlbestimmungen, dass ein Unterschied von 0,003—0,004 % nicht auf diese Weise befriedigend erklärt werden kann. Andererseits aber sind diese Abweichungen erstens so unbedeutend und zweitens an so verschiedenen Stellen und unter so ungleichartigen Bedingungen aufgefunden worden, dass es

nicht möglich ist, irgend eine Regel aufzustellen, die sie erklären oder wahrscheinlich machen könnte. Die Wasserproben, welche zur Entscheidung dieser Fragen in Betracht gezogen wurden, sind sämmtlich aus dem offenen unverdünnten Meere geholt, und die Variationen des specifischen Gewichts (1,0260—1,0270) sind daher zu klein, um auf die Kalkbestimmung einen merkbaren Einfluss haben zu können. Nach den verdünnten Wasserproben (No. 39, 44 und 45) zu urtheilen, fällt die Kalkmenge erst dann unter 0,0560 %, wenn sich das specifische Gewicht 1,0250 nähert.

Die Magnesia kann zwar nicht mit derselben Genauigkeit wie der Kalk bestimmt werden; da sie aber in der etwa vierfachen Menge vorkommt, so werden die Variationen des specifischen Gewichts des Seewassers hier mehr merkbar werden. Vergleicht man den mittleren Magnesiagehalt des Seewassers mit den Zahlen, die den Gehalt der verdünnteren Wasserproben (No. 11, 39 und 44) an demselben Bestandtheil angeben, so wird man finden, dass eine Verminderung des specifischen Gewichts um 1 in der dritten Decimale einem Unterschied in der Magnesiamenge von 0,008—0,010 % entspricht. Obschon diese Berechnung auf Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, so zeigt sie jedenfalls, dass die Variationen des specifischen Gewichts im Verein mit den Analysenfehlern hinreichend sind, um die meisten Abweichungen der gefundenen Magnesiamengen zu erklären. Die Abweichungen, die auf diese Weise nicht gedeutet werden können, sind, wie beim Kalk, so klein und unregelmässig, dass ihnen keine Beweiskraft beigelegt werden kann.

Um die für die Schwefelsäure gefundenen Zahlen zu beurtheilen, muss man das specifische Gewicht des Wassers in derselben Weise wie bei der Magnesia berücksichtigen. Zugleich muss aber bemerkt werden, dass die Schwefelsäurebestimmungen weit zuverlässigerer sind, da die Fehler bei den einzelnen Analysen, wie die Controlversuche zeigen, kaum 0,002 % übersteigen. Die grösste Abweichung in den gefundenen Schwefelsäuremengen ist 0,2273 % und 0,2160 % in zwei Wasserproben vom specifischen Gewicht 1,0268 und 1,0263. Wenn diese Differenzen auch zum Theil den ent-

sprechenden Verschiedenheiten im specifischen Gewichte zugeschrieben werden können, so sind sie doch bedeutender, als dass diese Erklärung hinreichend sein kann. Ausserdem giebt es auch einige Wasserproben von gleichem specifischen Gewichte, die im Schwefelsäuregehalt um 0,005—0,006 % differiren. Obgleich diese Abweichungen, die nur an einigen wenigen Punkten vorkommen, noch unbedeutender als diejenigen bei der Magnesia sind, so werden sie doch wegen der grösseren Zuverlässigkeit der Bestimmung schwierig zu erklären sein.

Um diese und die vorhergehenden Fragen von verschiedenen Seiten zu betrachten, habe ich in der folgenden Tabelle die Mittelzahlen für Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Chlor an der Oberfläche, am Boden und in den intermediären Tiefen aufgestellt. Zugleich habe ich das Verhältniss dieser Bestandtheile unter einander ermittelt, indem ich Chlor oder Schwefelsäure = 100 setzte.

Tabelle III.

	Oberfläche.	Boden.	Intermediäre Tiefe.	Im Durchschnitt.
Mittel für spec. Gew.	1,0265	1,0265	1,0266	1,0265
„ „ Cl	1,930	1,933	1,934	1,932
„ „ CaO	0,0576	0,0581	0,0577	0,0578
„ „ MgO	0,2205	0,2207	0,2200	0,2203
„ „ SO_3	0,2211	0,2208	0,2223	0,2214
CaO : Cl (Cl = 100)	2,98	3,01	2,98	2,99
MgO : Cl	11,42	11,42	11,37	11,40
SO_3 : Cl	11,46	11,42	11,49	11,46
CaO : SO_3 (SO_3 = 100)	26,05	26,32	25,95	26,11
MgO : SO_3	99,73	99,95	98,96	99,55

Wie man aus der letzten Tabelle ersehen wird, weichen die Mittelzahlen für Kalk und Magnesia so äusserst unbedeutend von einander ab, dass diese Variationen ganz ausser Betracht gesetzt werden können.

Eine nähere Berührung mit dem Meeresboden und seinem thierischen Leben hat also keinen bemerklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Meeres, was diese Bestandtheile angeht. Die Mittelzahlen für Schwefelsäure

zeigen grössere Abweichungen als die entsprechenden für Magnesia, obgleich man hätte erwarten sollen, das Entgegengesetzte habe stattgefunden. Die Unterschiede sind jedoch in diesem Falle wie in den vorhergehenden zu unbedeutend, um eine bestimmte Ursache dafür angeben zu können. Dass der Schwefelsäuregehalt in den intermediären Tiefen höher sei, als am Boden und an der Oberfläche, ist eine Annahme, die keine Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Ich werde auf diese Fragen, die Beschaffenheit des Meeres in der Tiefe betreffend, möglicherweise später zurückkommen, da ich im Augenblicke damit beschäftigt bin, die Proben, welche bei den Tiefemessungen der Expedition vom Meeresboden geschöpft wurden, zu untersuchen. Nach den vorläufigen Resultaten dieser Untersuchung glaube ich mich berechtigt anzunehmen, dass dieser Tiefwasserschlamm von einer ziemlich gleichartigen Beschaffenheit ist.

Um die hier vorliegenden Bestimmungen von einem anderen Gesichtspunkte betrachten zu können, habe ich in der nachfolgenden Tabelle die Mittel- und Verhältnisszahlen für die Bestandtheile des Seewassers nach den Breitegraden, zwischen welchen die Proben genommen sind, geordnet.

Tabelle IV.

	80°—71°	71°—66°	66°—62°
Mittel für spec. Gewicht	1,0264	1,02651	1,0268
„ „ Cl	1,929	1,937	—
„ „ CaO	0,0580	0,0579	0,0577
„ „ MgO	0,2190	0,2219	0,2205
„ „ SO_3	0,2208	0,2210	0,2223
CaO : Cl (Cl = 100)	3,01	2,99	—
MgO : Cl	11,35	11,45	—
SO_3 : Cl	11,45	11,41	—
CaO : SO_3 (SO_3 = 100)	26,27	26,20	25,95
MgO : SO_3	99,18	100,4	99,19

Die Mittelzahlen für Kalk zeigen in dieser Tabelle dieselbe Unveränderlichkeit wie in der vorhergehenden. Dagegen sind die Unterschiede bei der Magnesia grösser; in

Anbetracht aber der geringeren Sicherheit der Analyse berechtigen sie zu keinem Schlusse in Bezug auf ein entsprechendes Verhältniss im Meere. Die Schwefelsäure hat ihr Maximum südlich vom nördlichen Polarkreise, wo die Mittelzahl 0,2223 % ist. Das höhere specifische Gewicht in diesem Theile des Meeres steht vielleicht mit dieser Vermehrung der Schwefelsäuremenge im Einklange, obgleich man beim Vergleichen mit Forchhammer's Analysen von nahe liegenden Wasserproben, von welchen keine nördlich vom 62. Breitegrade geholt ist, geneigt sein könnte zu glauben, das Meer sei in diesen südlicheren Gegenden wirklich im Besitz eines grösseren Schwefelsäuregehaltes. Forchhammer findet nämlich als Mittelzahl für die Schwefelsäure zwischen dem 60. und 62. Breitegrade 0,230 %. Aller Wahrscheinlichkeit nach rührt aber diese Differenz von einem seine Analysen stetig begleitenden Fehler her, da er sich nämlich zum Ausfällen der Schwefelsäure des salpetersauren Baryts bediente, wodurch man — wie später bewiesen — einen stark verunreinigten Niederschlag erhält.

Aus der letzten und den vorhergehenden Tabellen geht hervor, dass alle diese Bestimmungen des Kalks, der Magnesia und der Schwefelsäure, von welcher Seite man sie auch betrachten mag, eine Veränderlichkeit in der Zusammensetzung des Seewassers nicht mit Bestimmtheit erweisen; es muss aber zugleich bemerkt werden, dass die am schwierigsten zu erklärenden Abweichungen bei den Schwefelsäurebestimmungen vorkommen. Die Annahme, das Meer sei in seiner ganzen Tiefe eine gleichartige Mischung, worin die genauste chemische Analyse kaum eine Verschiedenheit nachweisen könne, wird durch die hier vorliegende Untersuchung in noch höherem Grade als durch die vorhergehenden bestätigt. Ich habe nämlich niemals so grosse Abweichungen gefunden, wie sie durch die Analysen Forchhammer's und anderer Chemiker an einigen Stellen hervorgegangen sind.

Richtet man nun die Aufmerksamkeit auf die verdünnten Wasserproben, deren specifisches Gewicht unter 1,0260 liegt, so wird man auch hier keine Veränderung in dem constanten Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen finden. Station 300,

339 und 350, wo specifisches Gewicht und Chlorgehalt durch das Schmelzen naheliegender Eismassen verringert sind, zeigen bezüglich der übrigen Bestandtheile eine genau entsprechende Verschiedenheit. In der in der Nähe der norwegischen Küste liegenden Station 143, wo das Oberflächenwasser in Folge dieser Nachbarschaft etwas verdünnt ist, habe ich bei zwei Bestimmungen hohen Kalkgehalt gefunden, während dagegen die Magnesia und die Schwefelsäure sich vollkommen nach der Chlormenge richten. Dieses Verhältniss verdient vielleicht ein wenig Aufmerksamkeit, weil es ja Umstände giebt, die für ein Zunehmen der Kalkmenge in der Nähe der Küsten sprechen.

In Station 256, wo der Salzgehalt des Oberflächenwassers auf 2,02 % verringert ist, zeigt doch das Verhältniss zwischen den Bestandtheilen so kleine Abweichungen von dem gewöhnlichen, dass diese vollständig erklärt werden können als Fehler an den Bestimmungen, die durch die Verdünnung des Wassers natürlich an Genauigkeit verlieren.

Wenn man den Chlorgehalt des Seewassers kennt, so wird man aus den in den Tabellen angegebenen Verhältnisszahlen die übrigen Bestandtheile mit so grosser Genauigkeit berechnen können, dass die so gefundenen Zahlen für Kalk, Magnesia und Schwefelsäure von den directen Bestimmungen in Tabelle I nur ausnahmsweise um mehr wie 0,002, 0,005 und 0,003 % differiren werden.

Um das Vergleichen mit den früheren Analysen zu erleichtern, habe ich in der nachfolgenden Tabelle in derselben Weise, wie es Forchhammer that, Chlor und Schwefelsäure mit Kalk und Magnesia zu denjenigen Salzen verbunden, welche im Seewasser gewöhnlich angenommen werden. Sämmtlicher Kalk ist zur Schwefelsäure, die übrig gebliebene Schwefelsäure zur Magnesia, der Rest der Magnesia und die ganze Menge Kali zum Chlor gerechnet.

Tabelle V.

No.	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	No.	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl
1	0,1454	0,2021	0,3651	—	27	0,0757	0,1201	0,1945	—
2	0,1391	0,2136	0,3676	—	28	0,1418	0,2029	0,3581	0,0716
3	0,1396	0,2056	0,3591	—	29	0,1424	0,2025	0,3667	0,0781
4	0,1420	0,2157	0,3645	—	30	0,1372	0,2134	0,3465	—
5	0,1374	0,2152	0,3497	—	31	0,1418	—	—	—
6	0,1389	0,2121	0,3550	0,0751	32	0,1384	—	—	—
7	0,1408	—	—	—	33	0,1432	0,2089	0,3524	—
8	0,1396	0,2053	0,3546	—	34	0,1436	0,2050	0,3678	—
9	0,1442	0,2058	0,3619	—	35	0,1424	0,2073	0,3576	—
10	0,1394	0,2065	0,3543	—	36	0,1403	0,2062	0,3538	0,0764
11	0,1433	0,1961	0,3515	—	37	0,1408	0,2049	0,3610	—
12	0,1389	0,2104	0,3629	—	38	0,1440	0,2004	0,3674	—
13	0,1442	0,2059	0,3090	—	39	0,1338	0,1905	0,3329	—
14	0,1360	—	—	—	40	0,1399	0,2043	0,3496	—
15	0,1389	0,2082	0,3622	—	41	0,1401	0,2091	0,3664	—
16	0,1401	—	—	—	42	0,1425	0,1984	0,3602	—
17	0,1424	—	—	—	43	0,1423	0,2119	0,3545	—
18	0,1364	—	—	—	44	0,1345	0,1993	0,3420	—
19	0,1423	0,2083	0,3512	—	45	0,1372	0,2059	0,3524	—
20	0,1396	0,2074	0,3486	—	46	0,1367	0,2101	0,3545	—
21	0,1452	0,2058	0,3600	0,0755	47	0,1391	0,2062	0,3650	—
22	0,1384	0,2086	0,3669	—	48	0,1384	0,2004	0,3448	—
23	0,1430	0,2034	0,3629	—	49	0,1408	0,2081	0,3472	—
24	0,1413	0,2076	0,3700	—	50	0,1422	0,2067	0,3505	0,0720
25	0,1423	0,2083	0,3481	—	51	0,1396	0,2088	0,3643	—
26	0,1440	0,2059	0,3690	—					

Wenn man nach der letzten Tabelle den Chlornatriumgehalt aus der von Kali und Magnesia übrig gebliebenen Chlormenge berechnet und dann die Salze zusammenaddirt, so wird man finden, dass die Summe etwas niedriger wird, als die Zahl, die in Tabelle I die gesammte Salzmenge des Seewassers angiebt. Der durch diese Berechnung erhaltene Chlornatriumgehalt wird nämlich zu klein, weil die in geringerer Menge vorkommenden Säuren nicht berücksichtigt sind. — Die wichtigste dieser Säuren soll, nach Hrn. Tornöe's Untersuchungen, die von den Basen gebundene Kohlensäure sein. Da Hr. Tornöe diesen Bestandtheil in denselben Wasserproben bestimmt hat, in welchen später von

mir Analysen ausgeführt wurden, so habe ich die von ihm gefundenen Kohlensäuremengen bei der folgenden Berechnung der Bestandtheile des Seewassers berücksichtigt, bei welcher ich zugleich den dem übrig gebliebenen Chlor entsprechenden Chlornatriumgehalt aufgeführt habe. Mit dem vorher Gesagten übereinstimmend, habe ich die sauer gebundene Kohlensäure mit Natron zu doppelkohlensaurem Salze vereinigt; die übrig bleibende geringe Menge neutral gebundener Kohlensäure habe ich zum Kalk gerechnet. Neben der durch Addition sämmtlicher Bestandtheile erhaltenen Summe habe ich den Salzgehalt aufgeführt, der nach der vorher beschriebenen Methode durch Eindampfen des Seewassers gefunden wurde.

Tabelle VI.

No.	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	NaCl	Summe.	Gesammter Salzgehalt.
21	0,0020	0,1423	0,2083	0,3584	0,0755	0,0175	2,691	3,49	3,49
28	0,0021	0,1389	0,2074	0,3558	0,0716	0,0157	2,670	3,46	3,49
29	0,0021	0,1396	0,2049	0,3645	0,0781	0,0165	2,678	3,48	3,51
36	0,0024	0,1370	0,2091	0,3509	0,0764	0,0164	2,694	3,49	3,51
50	0,0016	0,1399	0,2056	0,3515	0,0720	0,0170	2,678	3,46	3,47

In Folge des höheren Schwefelsäuregehaltes, den Forchhammer im Seewasser findet, wird auch seine Zahl für Chlornatrium etwas erhöht. In Wasserproben von gleichem Salz- und Chlorgehalt, wie die von mir untersuchten, erhielt er als Mittelzahl 2,75 % Chlornatrium.

Nach Tabelle III hat das nördliche Eismeer ein specifisches Gewicht von durchschnittlich 1,0265 und enthält:

CaO	MgO	K_2O	Cl	SO_3
0,0578 %	0,2203 %	0,0472 %	1,932 %	0,2214 %

Als Mittelzahlen für die im Meere vorkommenden Salze erhält man nach der letzten Tabelle:

$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	NaCl
0,0020 %	0,1395 %	0,2070 %	0,3562 %	0,0747 %	0,0166 %	2,682 %

Das Seesalz hat also die folgende Zusammensetzung:

$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$MgCl_2$	KCl	$NaHCO_3$	$NaCl$
0,057 %	4,00 %	5,93 %	10,20 %	2,14 %	0,476 %	76,84 %

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Waage meinen herzlichen Dank auszusprechen für den werthvollen Beistand, den er mir bei dieser Untersuchung mit seinen erfahrenen Rathschlägen geleistet hat.

Christiania, im März 1880.

Beiträge zur Kenntniss der Steinkohle;

von

Dr. **H. Reinsch** sen.

Vor Kurzem machte mein Sohn, der Botaniker Paul Reinsch, bei der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen der Steinkohle, welche durch eine eigenthümliche Methode dargestellt werden, die merkwürdige Beobachtung, dass die Steinkohle zum grossen Theil aus durchscheinenden Kügelchen von 0,13—0,24 Mm. Durchmesser besteht, welche unter Mithülfe des Polarisationsapparates ein schwarzes Kreuz, wie der Kalkspath zeigen; ausserdem besteht die Kohle aus einem dunklen, undurchsichtigen Fasergebilde von verschiedener Form und seltenen zellenähnlichen Bildungen.[1]) In welcher Menge jene Kügelchen in der Steinkohle enthalten sind, geht daraus hervor, dass ein Dünschliff von 4 □Mm. Grösse Hunderte von solchen Kügelchen zeigt und fast ganz daraus zu bestehen scheint. Die eigenthümlichen Polarisationserscheinungen und die Structur jener Kügelchen erinnerten mich an das von mir im Jahre 1863 in Chenopodium album aufgefundene Chenopodin (Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer **20**, 268), dessen Vorhandensein ich später in vielen anderen Pflanzen nachwies, namentlich in allen Gemüsearten, in grösster Menge im

---

[1]) Botanisch. Centralbl. v. Dr. Oscar Uhlworm, No. 4 u. 5, 1880.

Blumenkohl, dann in dem Safte des Melilotus albus, in welchem zu gleicher Zeit eine grosse Menge Cumarin enthalten ist (Jahrbuch 28, 65), dann im Safte des Weizens etc. Ich habe die Eigenschaften des Chenopodins und seine Zusammensetzung im Jahrhuch 27, 193 mitgetheilt, es besteht aus $C_{12}H_{13}O_8N$ und bildet mit Säuren Salze, ist ohne Zersetzung sublimirbar, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, aus welcher Lösung es sich wieder in polarisirenden Kugeln abscheidet, und in 77 Thln. kochenden Weingeistes von 85% R.; auch aus dieser Lösung scheidet es sich in matten, glasähnlichen Kügelchen ab, welche nach Befeuchtung mit Leinöl im Polarisationsapparat ein so deutliches Kreuz wie Kalkspath zeigen.

Da es nun nicht unmöglich, ja sogar wahrscheinlich ist, dass die Pflanzen, welche die Steinkohle bildeten, ebenfalls Chenopodin enthielten, so konnte dieses bei der Bildung der Steinkohle um so eher erhalten bleiben, als es bei dem grossen Drucke, unter welchem jene Bildung stattfand, nicht verflüchtigt werden konnte, während die Kohlehydrate der Pflanzen, aus welchen sie ja zum grossen Theile bestehen, in Steinkohle verwandelt wurden, wobei die Faser noch zum Theil ihre Structur behielt, ähnlich wie dieses auch bei der Verkohlung des Holzes geschieht. Ich hoffte meine Ansicht über die Bildung jener Kügelchen am einfachsten durch chemische Untersuchung der Steinkohle bestätigen zu können; denn bestanden die Kügelchen aus Chenopodin, so mussten sie sich in kochendem Wasser und Weingeist auflösen, vorausgesetzt, dass sie durch die Hitze, welche bei der Steinkohlenbildung stattfand, nicht verändert worden sind. 500 Grm. fein gepulverte Steinkohle wurden mit 1 Liter destillirten Wassers 3 Tage lang bei einer Temperatur von 20° bis 30° R. digerirt, hierauf wurde die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und kochend heiss filtrirt. Die Lösung war wasserhell, veränderte Lakmuspapier nicht und besass einen schwach salzigen Geschmack, sie hinterliess beim Abdampfen ein hellgrünes Salz, welches aus fast reinem Chlornatrium bestand und durch eine sehr geringe Menge Eisenchlorürs grün gefärbt erschien, es betrug dem Gewichte nach an $^1/_{10}$ %

von der ausgekochten Steinkohle. Die grüne Farbe des Salzes schien mir anfangs von einer Spur Kupfer herzurühren, da ich früher einen Kupfergehalt in dem Steinkohlenruss aufgefunden hatte, was jedoch nicht der Fall war, sondern durch Reagentien als Eisen erkannt wurde. In der auf einem Objectgläschen verdampften Lösung dieses Salzes konnte unter dem Mikroskop keine Spur von Chenopodin entdeckt werden; es muss noch bemerkt werden, dass das sublimirte Chenopodin viel schwerer in Wasser löslich ist, als das aus Weingeist abgeschiedene. Der Rückstand des mit Wasser ausgezogenen Kohlenpulvers wurde hierauf getrocknet und 3 Tage lang mit 1 Liter Weingeist von 94 % digerirt, dann zum Kochen erhitzt und filtrirt; es wurde eine vollkommen klare gelbliche Lösung erhalten, welche bei reflectirtem Lichte blau schillerte und einen schwachen Geruch nach Steinkohlentheer besass. Diese Lösung wurde im Wasserbade bis zu einem kleinen Rückstand abdestillirt, wobei nach Abkühlung des oberen Theils der Retorte, während der Boden selbst noch warm gehalten wurde, zarte, schneeweisse, dem sublimirten Chenopodin ähnliche Flocken, aber nur in sehr geringer Menge, sublimirten, die unter dem Polariskop als ein Gewebe von zarten, polarisirenden Nadeln erschienen. Der Rückstand der alkoholischen Lösung besass einen schwachen Theergeruch; ein Tropfen davon auf einem Objectgläschen verdampft, hinterliess deutlich krystallisirte Körner, welche aber unter dem Polariskop kein Kreuz zeigten. Der abdestillirte Weingeist war vollkommen klar, schillerte jedoch schwach, und eine Probe davon, mit viel Wasser vermischt, verwandelte dieses in eine, bei reflectirtem Lichte hellblau erscheinende Flüssigkeit. Der in Weingeist lösliche krystallinische Stoff der Steinkohle wird demnach schon bei der niedrigen Siedhitze des Weingeistes zum Theil mit verflüchtigt. Ich halte ihn für verändertes Chenopodin, will es aber dahingestellt sein lassen, ob jene Kügelchen der Steinkohle, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit in ihrer Structur und ihres Verhaltens unter dem Polariskop, mit dem Chenopodin identisch oder ob sie eigenthümliche Pflanzengebilde sind.

Bei der trocknen Destillation von 152 Grm. Steinkohlen-

pulver in einer Glasretorte bei der Hitze des schmelzenden Bleies wurde kein krystallinisches Sublimat erhalten; es destillirte Wasser über mit einem fast farblosen sauren Oele, welches sich wie Carbolsäure verhielt, dabei wurden 24 Grm. saure, farblose, wässrige Flüssigkeit und 2 Grm. Oel erhalten, welches sich an der Luft schnell braun färbte. Da die verschiedenen Steinkohlenanalysen nur einen Gehalt von 5 bis 8 % Sauerstoff und Stickstoff angeben, so scheinen diese nicht genau zu sein, denn sonst hätten aus der bei 100° zuvor getrockneten Steinkohle nicht 24 Grm. Wasser, sondern nur 13 Grm. Wasser erhalten werden können, selbst wenn man den Durchschnittsgehalt der Steinkohle an Sauerstoff zu 8 % annimmt und von dem Stickstoffgehalt derselben ganz absieht; daraus scheint mir hervorzugehen, dass die Steinkohle noch ein bei ihrer Bildung übrig gebliebenes Kohlehydrat enthält, welches vielleicht in Beziehung mit jenen polarisirenden Kügelchen stehen könnte.

Schliesslich möchte ich mir erlauben, an meine fast vergessene Beobachtung über den grossen Gehalt der Steinkohle an Phosphorsäure zu erinnern, die von anderer Seite noch keine Bestätigung gefunden zu haben scheint, und die gewiss bezüglich der Nebenbestandtheile der Luft von nicht geringer Bedeutung ist (Jahrbuch **26**, 317). Dieser Phosphorsäuregehalt beträgt in den von mir untersuchten Steinkohlen gegen 1 % und geht selbstverständlich bei der Verbrennung der Steinkohle, ebenso wie der Kohlenstoff mit in die Luft über, da bekanntlich in der Steinkohlenasche kaum Spuren von Phosphorsäure gefunden wurden. Erwägt man nun, dass alljährlich an 4000 Millionen Centner Steinkohlen verbrannt werden, so ergiebt sich daraus, dass alljährlich an 40 Millionen Centner Phosphorsäure allein durch den Verbrennungsprocess der Steinkohle in die Luft übergeführt werden, so dass die Atmosphäre nicht allein die unerschöpfliche Nahrungsquelle für die Pflanze, die Kohlensäure, sondern auch die Phosphorsäure ist.

Zur Chemie der Galle;

von

G. Hüfner.

Der freundlichen Mittheilung meines verehrten Collegen, des Professors der classischen Philologie, Hrn. Dr. v. Schwabe in Tübingen, verdanke ich die Kenntniss folgender bemerkenswerthen Stelle bei Herodot, Buch 4, Cap. 58. Dort heisst es nämlich nach der Uebersetzung wörtlich: „Für das Vieh ist das im Skythenlande wachsende Gras dasjenige, welches von allen Gräsern, die wir kennen, am meisten Galle erzeugt: wenn man die Thiere öffnet, kann man wahrnehmen, dass dies sich so verhält."

Wer sich meiner in diesem Journale[1]) veröffentlichten Notizen über das merkwürdige Verhalten der Tübinger Rindsgalle erinnert und namentlich der von mir zuletzt ausgesprochenen Vermuthung, es möchte dasselbe mit einer reichlichen Grummetfütterung zusammenhängen, wird die Angabe des alten Geschichtsschreibers gewiss sehr interessant finden.

Das ehemalige Skythenland entspricht bekanntlich dem heutigen südlichen Russland, der Krim etc. Vielleicht kommt diese Notiz einmal einem wissenschaftlichen Forscher zu Gesicht, der Gelegenheit hat, die frische Rindsgalle jener Gegenden selber auf ihr Verhalten gegen Salzsäure und Aether zu prüfen.

Tübingen, im Juli 1880.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 10, 267 u. 19, 302.

Die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure;

von

Dr. Hermann Möller.

Aus den von Mertens[1]) über die Cyanamidverbindungen einiger einbasischer Säuren angestellten Untersuchungen ergiebt sich, dass diese Säurecyamide grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanamid haben. Es war nun wünschenswerth, auch das Verhalten der Cyanamidverbindungen zweibasischer Säuren kennen zu lernen, und so unterzog ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Drechsel der Aufgabe, letztere darzustellen und zu untersuchen. Da Mertens mit der Reactionsfähigkeit der Säureanhydride betreffs Darstellung von Cyanamidverbindungen gute Erfahrungen gemacht hatte, wählte ich die Bernsteinsäure zur Untersuchung, weil das Anhydrid derselben, sowie das Chlorid und der Aethyläther, die weiterhin verwendet werden sollten, leicht und in grosser Menge darzustellen waren.

Darstellung von succincyaminsaurem Kali.

In Erwartung, dass Bernsteinsäureanhydrid und Kaliumcyamid sich direct addiren würden nach der Gleichung

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}O + \begin{matrix}CN\\H\\K\end{matrix}\Big\}N = C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\,\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\Big\}N\\COOK\end{Bmatrix},$$

liess ich zunächst 1 Molekül des Anhydrids in alkoholischer Lösung auf 1 Mol. Kaliumcyamid einwirken. Da die gewöhnlichen, zur Darstellung des Bernsteinsäureanhydrids angegebenen Methoden mir keine genügende Ausbeute lieferten, benutzte ich nach einigen in dieser Richtung gemachten Versuchen mit besserem Erfolge nachstehendes Verfahren:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 1.

137 Grm. (1 Mol.) Bernsteinsäure wurden mit 180 Grm. (1 Mol.) Bernsteinsäurechlorid, welches zwischen 190° und 210° übergegangen war, aus einer Retorte destillirt. Die Reaction verlief ruhig und die Flüssigkeit konnte ohne Zersetzung völlig abdestillirt werden. Ich erhielt 230 Grm. Anhydrid, also fast theoretische Ausbeute (232 Grm.). Dasselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und seine Reinheit durch Analyse festgestellt. Es schmolz entsprechend den Angaben von Kraut[1]) bei 118°. Es wurden nun 4 Grm. von Rinden befreites Kalium in Alkohol gelöst, 4 Grm. gleichfalls in Alkohol gelöstes Cyanamid hinzugefügt und unter starkem Umschütteln 10 Grm. fein gepulvertes Anhydrid eingetragen, das sich sogleich löste. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, und es schied sich sehr bald ein weisser, voluminöser, zum Theil klumpig zusammengeballter Niederschlag aus. Weil nach den von Bässler[2]) und Mertens[3]) gemachten Erfahrungen die Reaction oft erst durch längeres Erhitzen vollendet wird, so erwärmte ich das Gemenge einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis wiederholte Prüfungen auf Cyanamid eine Zunahme desselben anzeigten. Ich vermuthete deshalb eine durch die Wärme eingetretene Zersetzung und unterbrach die Digestion. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, zur völligen Entfernung des Cyanamids mit Alkohol gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, und eine Kaliumbestimmung gemacht. Dabei gaben 0,3235 Grm. Substanz 0,2580 Grm. K_2SO_4 = 0,11565 Grm. K = 35,75% Kalium, während die Verbindung $C_2H_4\begin{vmatrix} CO & CN \\ & H \\ COOK & \end{vmatrix}N$ 21,66 Procent enthält. Ich löste nun, um reines Salz zu bekommen, das Kaliumsalz in Wasser und fällte mit salpetersaurem Silberoxyd das in Wasser unlösliche Silbersalz aus. Dieses wurde abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und analysirt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 325.
[2]) Dies. Journ. [2] **16**, 125.
[3]) Das. [2] **17**, 1.

1) 0,611 Grm. im Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt gaben 0,3665 Grm. CO_2 = 0,0999545 Grm. C = 16,36 % und 0,074 Grm. H_2O = 0,008822 Grm. H = 1,34 % und 0,3745 Grm. Ag = 61,29 %.

2) 0,327 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,198 Grm. Ag = 60,55 %.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$C_2H_4\begin{cases}COAg.CN.N\\COOAg\end{cases},$$

aus welcher sich folgende Procente berechnen:

			Berechnet.	Gefunden.	
5 C	= 60	=	16,85	16,36	—
4 H	= 4	=	1,12	1,34	—
2 Ag	= 216	=	60,67	61,29	60,55
2 N	= 28	=	7,86	—	—
3 O	= 48	=	13,50	—	—
	356		100,00		

Obiges war somit das neutrale Silbersalz; es musste, weil das Filtrat vom Silbersalz freie Salpetersäure nicht enthielt, bereits das Kaliumsalz als neutrales bei der ursprünglichen Darstellung mit 2 Atomen Kalium gebildet sein, womit einerseits die oben gefundene Menge Kalium = 35,75 % $\left(C_2H_4\begin{cases}COKCN.N\\COOK\end{cases}\right.$ verlangt 35,78 %$\left.\right)$ übereinstimmt, andererseits die von Mertens[1]) gemachte Erfahrung, dass die Anhydride sich stets mit 2 Mol. Natriumcyamid umsetzen, so dass die Bildung jenes Kaliumsalzes wohl in zwei Phasen verlaufen sein dürfte:

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}O + \left.\begin{matrix}CN\\H\\K\end{matrix}\right\}N = C_2H_4\begin{cases}COK.CN.N\\COOH\end{cases} \text{ und}$$

$$C_2H_4\begin{cases}COK.CN.N\\COOH\end{cases} + \left.\begin{matrix}CN\\H\\K\end{matrix}\right\}N = C_2H_4\begin{cases}COK.CN.N\\COOK\end{cases} + \left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N,$$

d. h. die zuerst gebildete Kaliumcyamidverbindung hat beim längeren Digeriren auf ein zweites Molekül Kaliumcyamid in der Weise zersetzend eingewirkt, dass sich die Verbin-

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 4.

dung mit 2 Atomen Kalium bildete, während Cyanamid regenerirt wurde. Zugleich muss das nicht zur Umsetzung gelangte Bernsteinsäureanhydrid mit dem Alkohol Aetherbernsteinsäure gebildet haben. Um nun sowohl das ganze Anhydrid bei der Darstellung zu verwenden, als auch die Rückbildung von Cyanamid zu verhüten, modificirte ich den obigen Versuch derart, dass ich die doppelte Menge Kalium als Alkoholat verwandte, wobei anzunehmen war, dass die Umsetzung in folgender Weise vor sich gehen würde:

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}O + 2\,KOC_2H_5 + \begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\Big\}N = C_2H_4\begin{Bmatrix}COK\,.\,CN\,.\,N\\COOK\end{Bmatrix} + 2\,C_2H_5\text{-}OH.$$

Die Darstellung wurde in der oben angegebenen Weise vorgenommen, jedoch mit dem Unterschiede, dass nicht auf dem Wasserbade digerirt wurde. Vielmehr wurde der entstandene Niederschlag sogleich abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen löste ich ihn in Wasser und fällte ihn mit Alkohol wieder aus. Von dem Salze wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,1815 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen im Trockenschrank auf 110° 0,0155 Grm. H_2O = 8,54 %.

2) 0,1635 Grm., gaben mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und mit vorgelegtem metallischen Kupfer im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,1505 Grm. CO_2 = 0,041045 Grm. C = 25,10 % und 0,045 Grm. H_2O = 0,005 Grm. H = 3,06 %.

3) 0,1455 Grm. gaben 0,109 Grm. K_2SO_4 = 0,04886 Grm. K = 33,58 %.

4) 0,1755 Grm. Substanz nach der Methode von Dumas verbrannt, lieferten 18,00 Ccm. bei 11,6° und 748,0 Mm. = 0,0210684 Grm. N = 12,00 %.

Hieraus berechnet sich annähernd die Formel

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}COK\,.\,CN\,.\,N\\COOK\end{Bmatrix},$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

			Berechnet.	Gefunden.
5 C	=	60	= 25,42	25,10
6 H	=	6	= 2,54	3,06
2 N	=	28	= 11,86	12,00
2 K	=	78	= 33,05	33,58
4 O	=	64	= 27,13	—
		236	100,00	
H_2O	=	18	= 7,63	8,54

Da das Bernsteinsäureanhydrid sich mit kaltem Wasser nur sehr langsam in Bernsteinsäure umsetzt, so vermuthete ich, dass bei der Einwirkung des Anhydrids auf Cyanamid bei Gegenwart von Kali auch in wässriger Lösung obiges Kaliumsalz entstehen müsse. Zur Ausführung des Versuchs wurden 8 Grm. reines Kalihydrat in Wasser gelöst und nach dem Erkalten der Lösung zu der wässrigen Lösung von 3 Grm. Cyanamid gefügt. In die gut gekühlte Flüssigkeit wurden nun nach und nach unter Umschütteln 7,2 Grm. fein zerriebenes Bernsteinsäureanhydrid eingetragen, welches sich unter starker Wärmeentwicklung rasch löste. Eine Probe der so erhaltenen Flüssigkeit gab mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der beim Lösen in Ammoniak nur geringe Spuren Silbercyamid hinterliess. Nachdem ich mich so überzeugt hatte, dass Einwirkung stattgefunden hatte, wurde die Flüssigkeit mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt und mehrere Tage starker Kälte ausgesetzt. Das succincyaminsaure Kali war dann krystallinisch ausgeschieden, während Cyanamid und das in nicht zu starkem Alkohol lösliche bernsteinsaure Kali gelöst blieben. Das so erhaltene Salz wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, getrocknet und noch einmal in derselben Weise umkrystallisirt, wodurch es rein erhalten wurde. Die Methode liefert eine so gute Ausbeute, dass z. B. aus 147 Grm. Bernsteinsäureanhydrid 165 Grm. Kalihydrat und 72 Grm. Cyanamid (im Ueberschuss) 309 Grm. statt der berechneten 347 Grm. krystallwasserhaltiges Salz gewonnen wurden.

Succincyaminsaures Kali.

Das succincyaminsaure Kali, dessen Darstellungsweisen oben angegeben sind, ist in Wasser leicht löslich, unlöslich

in Alkohol, krystallisirt in rhombischen, über einander geschichteten Tafeln, ähnlich dem bernsteinsauren Kali.

1) 0,117 Grm. Substanz verloren, bei 120° getrocknet, 0,0092 Grm. H_2O = 7,86 %.

2) 0,2314 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt, 0,2168 Grm. CO_2 = 0,059127 Grm. C = 25,55 % und 0,0605 Grm. H_2O = 0,0067222 Grm. H = 2,90 %.

3) 0,1295 Grm. gaben 0,0949 Grm. K_2SO_4 = 0,0425 Grm. K = 32,85 %.

4) 0,2251 Grm. Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 22,75 Ccm. N bei 11,6° und 761 Mm. = 0,0270914 Grm. N = 12,04 %.

Die aus den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen für die Formel $C_2H_4\begin{cases}CN\\COK\\COOK\end{cases}N + H_2O$.

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 25,42	25,55
6 H	= 6	= 2,54	2,90
2 K	= 78	= 33,05	32,85
2 N	= 28	= 11,86	12,04
4 O	= 64	= 27,13	—
	236	100,00	
H_2O	= 18	= 7,63	7,86

Succincyaminsaures Natron.

Die Schwierigkeiten der Reindarstellung der succincyaminsauren Salze offenbarten sich am meisten bei der Darstellung des succincyaminsauren Natrons, welches nicht durch Auskrystalliren aus Weingeist vom bernsteinsauren Natron rein erhalten wird, weil es gleichfalls darin unlöslich ist. Es musste daher ein absolut bernsteinsäurefreies Salz mit der Vorsicht zersetzt werden, dass dabei neue Bildung von bernsteinsaurem Salz vermieden wurde. Ich wählte deshalb das am leichtesten rein zu erhaltende Silbersalz, welches später beschrieben wird, und zersetzte es mit Chlornatrium. 19,2 Grm. chemisch reines Chlornatrium wurde in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung in einer Reibschale 58,5 Grm. succincyaminsaures Silber gefügt und zerrieben. Da indessen

auf diese Weise nicht alles Silbersalz zersetzt wird, wurde nachträglich noch so viel desselben zugefügt, bis eine Probe der filtrirten Lösung keine Chlorreaction mehr gab. Aus dem Filtrat krystallisirte dann das reine succincyaminsaure Natron nach Zusatz von Alkohol in der Kälte aus. Auch aus dem sogleich zu beschreibenden Kalksalz erhielt ich das succincyaminsaure Natron rein durch Umsetzung mit kohlensaurem Natron. Das nach der ersten Methode erhaltene Salz wurde analysirt. Das succincyaminsaure Natron ist im Wasser noch leichter löslich, als das Kaliumsalz, und krystallisirt daraus mit 5 Mol. Wasser in grossen schwertförmigen Blättern, oft in kleinen nadelartigen Prismen. Beim längeren Stehen an der Luft verwittert es, während es über Schwefelsäure im Vacuum sehr rasch den grössten Theil des Krystallwassers verliert. In Folge des grossen Wassergehaltes schmilzt es in demselben schon bei 60°, doch verliert das so geschmolzene Salz auch bei längerem Erhitzen auf 150° nicht alles Wasser, während das verwitterte bei 120° rasch wasserfrei wird.

1) 0,3818 Grm. drei Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und dann bis zur Gewichtsconstanz auf 120° im Luftbade erhitzt verloren 0,1251 Grm. H_2O = 32,76 %.

2) 0,3657 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0,2911 Grm. CO_2 = 0,079391 Grm. C = 21,7 % und 0,1838 Grm. H_2O = 0,020422 Grm. H = 5,58 %.

3) 0,391 Grm. gaben 0.2014 Grm. Na_2SO_4 = 0,065242 Grm. Na = 16,68 %.

4) 0,522 Grm. Substanz, nach der Dumas'schen Methode verbrannt, lieferten 46,5 Ccm. bei 21° und 759 Mm. = 0,052868 Grm. N = 10,13 %.

Dem Salze kommt demnach die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}CO\,Na\\COO\,Na\end{cases}\Big\}N + 5\,H_2O$$ zu.

		Berechnet.		Gefunden.
5 C	= 60	=	21,73	21,70
14 H	= 14	=	5,07	5,58
2 Na	= 46	=	16,66	16,68
2 N	= 28	=	10,14	10,13
8 O	= 128	=	46,40	—
	276		100,00	
$5 H_2O$	= 90	=	32,61	32,76

Succincyaminsaurer Kalk.

Zur Darstellung des succincyaminsauren Kalks wurde das unten zu beschreibende reine Silbersalz durch Zerreiben in Chlorcalciumlösung zersetzt, und das Filtrat vom Chlorsilber mit Alkohol in der oben angegebenen Weise zur Krystallisation gebracht, alsdann filtrirt, durch Auswaschen mit Alkohol vom Chlorcalcium völlig befreit und getrocknet. Es krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in concentrisch gruppirten, langen, lancettförmigen Blättern. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, leichter in warmem, doch tritt in der warmen wässrigen Lösung sehr bald Zersetzung ein unter Ausscheidung von bernsteinsaurem Kalk. Das Salz verliert einen Theil des Krystallwassers im Vacuum über Schwefelsäure, den Rest beim Erhitzen bis 120°, jedoch nur langsam.

1) 0,415 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, 0,1185 Grm. H_2O = 28,55 %.

2) 0,657 Grm. gaben, im Platintiegel geglüht bis zur Gewichtsconstanz, 0,146 Grm. CaO = 0,10428 Grm. Ca = 15,87 %.

3) 0,2888 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt, gaben 0,254 Grm. CO_2 = 0,069273 Grm. C = 23,98 % und 0,1327 Grm. H_2O = 0,014744 Grm. H = 5,10 %.

4) 0,446 Grm. Substanz wurden nach der Methode von Will-Varrentrapp verbrannt, das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt aufgenommen und mit Barytlösung zurücktitrirt. Es wurden 0,0600118 Grm. NH_3 = 0,0494215 Grm. N = 11,08 % erhalten.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel

$$C_2H_4\begin{Bmatrix} CO.N.CN \\ COO\text{——} \end{Bmatrix}\overset{II}{Ca} + 4H_2O.$$

			Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	=	23,81	23,98
12 H	= 12	=	4,76	5,10
Ca	= 40	=	15,87	15,87
2 N	= 28	=	11,11	11,08
7 O	= 112	=	44,45	—
	252		100,00	
$4 H_2O$	= 72	=	28,57	28,55

Succincyaminsaurer Baryt.

Die Unlöslichkeit des bernsteinsauren Baryts in Wasser gestattete, auch den succincyaminsauren Baryt in wässriger Lösung direct rein darzustellen. 50 Grm. fein gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid wurden in eine Lösung von 21 Grm. Cyanamid in Wasser eingetragen und unter Umschütteln concentrirte Barytlösung hinzugesetzt bis zur schwach alkalischen Reaction, alsdann die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Der abgeschiedene kohlensaure und bernsteinsaure Baryt wurde abfiltrirt und der succincyaminsaure Baryt nach Zusatz von Alkohol in der Kälte auskrystallisiren gelassen. Es wurden 55 Grm. reines Salz erhalten. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser und krystallisirt in Bündeln rhombischer Prismen. Es ist im Wasser leichter löslich als das Kalksalz und in wässriger Lösung leichter zersetzbar. Etwa 2 Grm. Salz wurden in wässriger Lösung in einem Proberöhrchen 5 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann der bernsteinsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Es entstand ein starker gelber Niederschlag von Silbercyamid, der nach dem Versetzen der Lösung mit überschüssigem Ammoniak abfiltrirt wurde. Im Filtrat wurde beim Neutralisiren nur noch eine Trübung durch ausgeschiedenes succincyaminsaures Silber erhalten. Das Salz war mithin fast völlig zersetzt. Trocken kann der succincyaminsaure Baryt bis 175° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei höherer Temperatur verkohlt er unter Ausgabe von Bernsteinsäureanhydriddämpfen.

1) 0,526 Grm. Substanz gaben bei 120° 0,0615 Grm. H_2O = 11,69 % ab.

2) 0,3122 Grm., mit chromsaurem Blei, Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähnen verbrannt, gaben 0,22 Grm. CO_2 = 0,06 Grm. C = 19,22 % und 0,075 Grm. H_2O = 0,008333 Grm. H = 2,67 %.

3) 0,29 Grm. gaben 0,2155 Grm. $BaSO_4$ = 0,12671 Grm. Ba = 43,69 %.

4) 0,405 Grm. Substanz lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 29,5 Ccm. N bei 12° und 745,4 Mm. = 0,0343479 Grm. N = 8,48 %.

Der Procentgehalt stimmt auf die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}CO.N.CN\\COO---\end{cases}Ba + 2H_2O.$$

			Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	=	19,17	19,22
8 H	= 8	=	2,55	2,67
Ba	= 137	=	43,77	43,69
2 N	= 28	=	8,94	8,48
5 O	= 80	=	25,57	—
	313		100,00	
$2H_2O$	= 36	=	11,50	11,69

Succincyaminsaures Silber.

Zur Darstellung des succincyaminsauren Silbers wurde das nach oben mitgetheilter Methode erhaltene, nicht umkrystallisirte Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt. Es entstand ein flockiger, weisser Niederschlag, der beim längeren Stehen, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch wurde und sich zu Boden setzte. Er wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

0,2365 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer im Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben

0,1530 Grm. CO_2 = 0.041727 Grm. C = 17,64 %,
0,0475 „ H_2O = 0,005277 „ H = 2,23 „ und
0,1415 „ Ag = 59,83 %.

Die Formel $C_2H_4\begin{cases}COAgCN.N\\COOAg\end{cases}$ verlangt folgende Zahlen:

			Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	=	16,85	17,64
4 H	= 4	=	1,12	2,23
2 Ag	= 216	=	60,67	59,83
2 N	= 28	=	7,86	—
3 O	= 48	=	13,50	—
	356		100,00	

Aus der Analyse ergiebt sich, dass das Salz nicht rein war, und da das angewandte Kaliumsalz nicht vorher durch Umkrystallisiren von bernsteinsaurem Salz getrennt war, so war anzunehmen, dass letzteres als Silbersalz beigemengt sei, worauf auch der zu hoch befundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt hindeutet. Um das Kaliumsalz, ohne es umkrystallisiren zu müssen, vor der Ausfällung des Silbersalzes von Bernsteinsäure zu reinigen, verfuhr ich in folgender Weise. Zu der mit etwas Ammoniak versetzten Lösung des succincyaminsauren Kali wurde eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Baryt gesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der ausgeschiedene bernsteinsaure Baryt abfiltrirt, das Silbersalz ausgefällt und durch Zusatz von Ammoniak gelöst. Durch Zersetzung etwa entstandenes Silbercyamid bleibt ungelöst und kann abfiltrirt werden. Im Filtrat wurde unter guter Abkühlung das Silbersalz durch verdünnte Salpetersäure ausgefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, mit Alkohol und Aether gewaschen, abgepresst und getrocknet. Das succincyaminsaure Silber ist leicht löslich in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure. Bei längerem Liegen im feuchten Zustande färbt es sich unter dem Einfluss des Lichtes gelb in Folge von Zersetzung und Ausscheidung von Silbercyamid, während diese Zersetzeng rasch beim Erwärmen erfolgt. Trocken hält es sich auch am Lichte ziemlich lange unverändert. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich wie das von Mertens[1]) erhaltene Silberacetylcyamid ohne Verpuffung, im Gegensatz zu dem Silbercyamid. Dabei giebt es weisse, stechend riechende Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid aus, später ist auch der Geruch von Cyan

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 17.

wahrzunehmen. Von dem Salz wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,228 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,138 Grm. CO_2 = 0,037636 Grm. C = 16,50 % und 0,034 Grm. H_2O = 0,00377 Grm. H = 1,65 %.

2) 0,3785 Grm. gaben, im Schiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, 0,2325 Grm. CO_2 = 0,06341 Grm. C = 16,78 % und 0,048 Grm. H_2O = 0,005333 Grm. H = 1,41 % und 0,2285 Grm. Ag = 60,37 %.

3) 0,1805 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,109 Grm. Ag = 60,38 %.

4) 0,443 Grm. gaben 0,2685 Grm. Ag = 60,61 %.

5) 0,347 Grm. lieferten nach Dumas verbrannt: 24,5 Ccm. N bei 19° und 750 Mm. 0,027778 Grm. N = 8,00 %.

Diese Resultate stimmen für die Formel

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix} CN \\ COAg \\ COOAg \end{matrix}\right\}N.$$

				Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
5 C	=	60	=	16,85	16,50	16,78	—	—	—
4 H	=	4	=	1,12	1,65	1,41	—	—	—
2 Ag	=	216	=	60,67	—	60,37	60,38	60,61	—
2 N	=	28	=	7,86	—	—	—	—	8,00
3 O	=	48	=	13,50	—	—	—	—	—
		356		100,00					

Ausser durch salpetersaures Silber wird die Lösung eines neutralen Alkalisalzes der Succincyaminsäure noch durch salpetersaures Quecksilberoxyd, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd gefällt. Die beiden ersten liefern schwere weisse, amorphe Niederschläge, von denen der letztere im Ueberschusse von essigsaurem Blei löslich ist. Das Kupfersalz bildet einen hellgrünen Niederschlag, der im Ueberschuss beider Lösungen löslich ist. Wahrscheinlich entstehen dabei verschiedene Doppelsalze; wenigstens konnte ich aus mehreren Darstellungen kein Salz von überstimmendem Kupfergehalt gewinnen.

Von sauren Salzen der Succincyaminsäure versuchte ich das saure succincyaminsaure Kali durch Umsetzung von saurem oxalsauren Kali mit succincyaminsaurem Kalk dar-

zustellen. Da dasselbe indessen aus wässriger Lösung nicht durch Alkohol gefällt, beim Eindampfen oder Concentriren der Lösung im Vacuum aber gleich den übrigen Salzen leicht zersetzt wird, konnte ich es nicht rein erhalten. Dagegen erhielt ich leicht

Saures succincyaminsaures Silber.

Wenn Succincyaminsäure in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung salpetersaures Silberoxyd gesetzt wird, so scheiden sich ölige Tropfen ab, die bald klebrig und später krystallinisch werden und kleine rhombische Prismen bilden. Nachdem das Salz sich völlig krystallinisch abgesetzt hatte, wurde es abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Im Filtrat fiel beim Neutralisiren succincyaminsaures Silber, vermischt mit bernsteinsaurem, aus. Das saure succincyaminsaure Silber ist in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter leicht löslich.

1) 0,6216 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,541 Grm. CO_2 = 0,147545 Grm. C = 23,73 % und 0,1172 Grm. H_2O = 0,01302 Grm. H = 2,09 %.

2) 0,181 Grm. hinterliessen 0,0786 Grm. Ag = 43,42 %.

3) 0,3857 Grm. Substanz nach Dumas verbrannt gaben 37,4 Ccm. N bei 15° und 755 Mm. = 0,043513 Grm. N = 11,28 %.

Die Resultate der Analysen entsprechen der Formel:

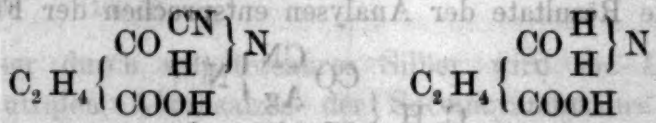
$$C_2H_4\begin{cases} CO\begin{cases} CN \\ Ag \end{cases} N \\ COOH \end{cases}.$$

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 24,09	23,73
5 H	= 5	= 2,01	2,09
Ag	= 108	= 43,37	43,42
2 N	= 28	= 11,24	11,28
3 O	= 48	= 19,29	—
	249	100,00	

Succincyaminsäure.

Zunächst versuchte ich die freie Säure aus dem reinen succincyaminsauren Silber mit Salzsäure zu gewinnen. Das

Silbersalz wurde in einer Reibschale mit der genügenden Menge verdünnter Salzsäure unter Reiben zersetzt, das Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat im Drechsel'schen Aetherverdrängungsapparat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine weisse, blättrige Masse zurück, welche indessen nach den Analysen stark mit Bernsteinsäure verunreinigt war. Auch war sowohl in der extrahirten Flüssigkeit, wie in der ätherischen Lösung Cyanamid nachzuweisen. Um nun alle Umstände, die eine Zersetzung herbeiführen konnten, nämlich Gegenwart von Wasser und Säure, sowie Erwärmen zu vermeiden, versuchte ich, das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Das fein zerriebene Salz wurde in einem Kölbchen in absolut wasser- und alkoholfreiem Aether suspendirt und getrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Das Silbersalz schwärzt sich sogleich, und ist die Zersetzung unter starkem Umschütteln rasch vollendet. Das Schwefelsilber wurde abfiltrirt, aus dem Aetherfiltrat der Schwefelwasserstoff durch Einleiten getrockneter Kohlensäure verjagt und der Aether verdunsten gelassen. Die Säure wird so als strahlig blättrige Masse rein erhalten. Ich habe für dieselbe, entsprechend der Succinaminsäure, analog welcher sie constituirt ist, den Namen Succincyaminsäure gewählt.



Succincyaminsäure. Succinaminsäure.

Die Succincyaminsäure ist in Wasser unter starker Kälteerzeugung äusserst löslich, auch in Alkohol und Aether löst sie sich leicht und krystallisirt aus den Lösungsmitteln beim Verdunsten in Büscheln lancettförmiger Blätter. Sie ist eine starke Säure, schmeckt scharf sauer-salzig, reagirt stark sauer und vermag die Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben. In wässriger Lösung zersetzt sie sich noch schneller als ihre Salze, besonders bei Gegenwart starker Säuren, und beim Erwärmen in Bernsteinsäure und Cyanamid bez. Dicyandiamid. Trocken hält sie sich unverändert.

Sie schmilzt bei 128° und verkohlt, höher erhitzt, unter Ausstossen der stechenden Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid. Als zweibasische Säure bildet sie neutrale und saure Salze. Die neutralen Salze der Metalle sind in Wasser unlöslich, die der Alkalien und Erdalkalien löslich, aber unlöslich in Alkohol. Die sauren Alkalisalze scheinen auch in Alkohol leicht löslich zu sein. Von der Säure wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,310 Grm. Substanz wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt. Es wurden 0,4826 Grm. CO_2 = 0,131618 Grm. C = 42,45 % und 0,1242 Grm. H_2O = 0,0138 Grm. H = 4,45 % erhalten.

2) 0,1443 Grm., nach Dumas verbrannt, lieferten 24,5 Ccm. N bei 16° und 750,3 Mm. = 0,028194 Grm. N = 19,54 %.

Die Resultate entsprechen der Formel $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\,CN\\ \quad H\\ COOH\end{matrix}\right\}N$.

		Berechnet.	Gefunden.
5 C	= 60	= 42,25	42,45
6 H	= 6	= 4,22	4,45
2 N	= 28	= 19,72	19,54
3 O	= 48	= 33,81	—
	142	100,00	

Darstellung des Succincyanimids.

Als ich in der Hoffnung, durch directe Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf eine ätherische Lösung von Cyanamid nach der Gleichung:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}COCl\\ COCl\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}CN\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\,CN\\ \quad H\end{matrix}\right\}N + 2HCl$$
$$\qquad\qquad\qquad

Menge desselben wiederholte ich den Versuch in folgender Weise. Zunächst wurde folgendermaassen verfahren, um das Bernsteinsäurechlorid völlig frei von Phosphoroxychlorid zu erhalten: Die Bernsteinsäure wurde 2 Tage am Rückflusskühler im Oelbade mit überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor erhitzt, dann bis 120° der grösste Theil des Phosphoroxychlorids abdestillirt, der Rest filtrirt und mit über Kalk getrocknetem Petroleumäther geschüttelt. Das Chlorid scheidet sich als schwere, ölige Flüssigkeit ab, bedeckt vom Petroleumäther, der das Phosphoroxychlorid aufgenommen hat, während das im Phosphoroxychlorid gelöste Bernsteinsäureanhydrid ausgeschieden wird. Dieses Verfahren wurde 3—4mal wiederholt, bis das Bernsteinsäurechlorid, mit Wasser zersetzt, keine Phosphorsäurereaction mehr gab. Dann wurde es bei 190°—200° abdestillirt, wobei nur eine geringe Zersetzung eintrat. Das Destillat erstarrte bei 0° völlig und war somit als rein zu betrachten. Es wurden nun 90 Grm. Bernsteinsäurechlorid zu einem Ueberschuss von Cyanamid (75 Grm.) (2 Mol. = 49 Grm.) in absolut wasserfreiem Aether gefügt, und die Flüssigkeit am Rückflusskühler, welcher oben durch ein Chlorcalciumrohr gegen das Eindringen von Feuchtigkeit geschützt war, 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Sobald der Aether in's Sieden geräth, tritt die Reaction ein, welche daran zu erkennen ist, dass sich ein graubrauner, amorpher Niederschlag auszuscheiden beginnt, der sich rasch vermehrt, mehr und mehr durchsetzt mit glänzenden, deutlich erkennbar rhombischen Blättchen. Nach Beendigung der Einwirkung, d. h. sobald ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen Aether beim Verdunsten nicht mehr nach Bernsteinsäurechlorid roch, wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit kaltem Aether ausgewaschen. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Erkalten und längeren Stehen noch eine ziemlich grosse Menge Krystalle aus. Der Aether wurde deshalb abdestillirt, die zurückbleibende Krystallmasse zur Entfernung des grössten Theiles des Cyanamids mit etwas kaltem Aether gewaschen und zu dem obigen Niederschlag gefügt. Um die Krystallmasse von dem amorphen Niederschlage zu trennen, prüfte ich zunächst das Ver-

halten gegen Lösungsmittel. Eine Probe des Gemenges, mit kaltem Wasser behandelt, ergab sogleich die Möglichkeit der Trennung beider. Der amorphe dunkle Niederschlag löste sich im Wasser leicht mit dunkler Farbe auf, während die Krystalle ungelöst blieben. Die gesammte Masse wurde nun mit kaltem Wasser behandelt, auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Cyanamidreaction mehr ergab. Im Filtrat konnten Chlor und Cyanamid nachgewiesen werden. Die zurückgebliebene Krystallmasse wog nach dem Trocknen 49 Grm., schien aber, da sie schwach gefärbt war, noch verunreinigt zu sein. Da eine Verbrennung mir auch zunächst keinen Aufschluss über ihre Zusammensetzung gab, suchte ich sie erst durch Umkrystallisiren zu reinigen. In kaltem Alkohol schwer löslich, löste sie sich in siedendem sehr leicht und in grosser Menge auf und schied sich beim Erkalten, ähnlich dem Naphtalin, in dünnen Lamellen, die Flüssigkeit nach allen Richtungen durchsetzend, aus. Die Blättermasse wurde abfiltrirt, getrocknet, ein Theil analysirt, das übrige noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und gleichfalls analysirt.

1) 0,3042 Grm. der einmal umkrystallisirten Substanz gaben 0,5454 Grm. CO_2 = 0,148745 Grm. C = 48,89 % und 0,1014 Grm. H_2O = 0,011266 Grm. H = 3,73 %.

2) 0,295 Grm. der zweimal umkrystallisirten Subst. gaben 0,5272 Grm. CO_2 = 0,1437828 Grm. C = 48,74 % und 0,0908 Grm. H_2O = 0,01009 Grm. H = 3,42 %.

0,277 Grm. lieferten, nach Dumas verbrannt, 53,4 Ccm. N bei 14,5° und 753,4 Mm. = 0,062145 Grm. N = 22,43 %.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_5H_4O_2N_2$ wie folgt:

			Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
5 C	= 60	=	48,38	48,89	48,74
4 H	= 4	=	3,23	3,73	3,42
2 N	= 28	=	22,58	—	22,43
2 O	= 32	=	25,81	—	—
	124		100,00		

Die Zusammensetzung dieser Substanz lässt sich deuten als Cyanamid, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch

das zweiwerthige Säureradical der Bernsteinsäure ersetzt sind, und ihr würde daher der Name Succinylcyamid zukommen. Diese Benennung entspricht dem Diacetylcyamid, welchen Namen Mertens einem von ihm dargestellten Körper[1]) giebt, der die zwei Atome Wasserstoff im Cyanamid durch die zwei einwerthigen Essigsäureradicale substituirt enthält.

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}Cy\\CO\\CO\end{Bmatrix}N \quad \text{und} \quad \begin{matrix}Cy\\CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\Big\}N.$$

Beiden Körpern ist ausserdem Krystallform und Unlöslichkeit im Wasser gemeinsam. Indessen bin ich bei der Benennung jener Verbindung von einer anderen Ansicht ausgegangen. Wie das Cyamid $\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}N$ dem Radical Amid $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}N$ an die Seite zu stellen ist und als ein Amid betrachtet werden kann, in welchem ein Wasserstoffatom durch Cyan vertreten ist, so betrachte ich in obiger Verbindung die Gruppe Cy.N als das Imidradical HN, in dem das Wasserstoffatom gleichfalls durch Cyan substituirt ist. Folgende Verbindungen sind dann analog zusammengesetzt:

$C_2H_4\begin{Bmatrix}H\\COH\\COOH\end{Bmatrix}N$	$C_2H_4\begin{Bmatrix}H\\CO\\CO\end{Bmatrix}N$	$C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}N\\CO\,\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}N\end{Bmatrix}$
Succinaminsäure	Succinimid	Succinamid
$C_2H_4\begin{Bmatrix}Cy\\COH\\COOH\end{Bmatrix}N$	$C_2H_4\begin{Bmatrix}Cy\\CO\\CO\end{Bmatrix}N$	$C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\,\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}N\\CO\,\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\Big\}N\end{Bmatrix}$
Succincyaminsäure	Succincyanimid	Succincyamid.

Ich werde später noch auf die Aehnlichkeit beider Reihen zurückkommen. Der bei der Bildung des Succincyanimids stattgehabte Process in obigem Versuche müsste daher nach der Gleichung:

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 14.

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}COCl\\COCl\end{Bmatrix} + 2\begin{Bmatrix}Cy\\H\\H\end{Bmatrix}N = 2\,C_2H_4\begin{Bmatrix}Cy\\CO\\CO\end{Bmatrix}N + \begin{Bmatrix}HClCy\\H\\H\end{Bmatrix}N.HCl$$

verlaufen sein. Das gleichzeitig gebildete salzsaure Cyanamid war natürlich im wässrigen Filtrat als solches nicht nachweisbar.

Das Succincyanimid ist in kaltem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, leichter in Aether löslich. Ausserdem löst es sich in Chloroform, Benzol und besonders leicht und in noch grösserer Menge, als in heissem Alkohol in heissem Aceton, aus welchem es beim Erkalten und langsamen Verdunsten desselben zwar in grossen Krystallen erhalten wurde, die indessen nicht vollständig genug ausgebildet waren, um eine Charakteristik der Krystallform geben zu können. Das Succincyanimid schmilzt bei 138° unter Bräunung und zersetzt sich höher erhitzt völlig. Die Analysen sind bereits oben mitgetheilt.

Zersetzungen des Succincyanimids.

Wenn Succincyanimid mit möglichst wenig Wasser erwärmt wird, bis eben alles gelöst ist, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung nur ein sehr kleiner Theil wieder aus, während das übrige gelöst bleibt. In dieser Flüssigkeit entsteht durch salpetersaures Silber ein weisser Niederschlag, woraus hervorgeht, dass das Succincyanimid Zersetzung erlitten hatte. Zur Untersuchung des Zersetzungsproductes wurden 3 Grm. Succincyanimid in der Wärme in wenig Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirten ungefähr 0,5 Grm. Substanz wieder aus, welche abfiltrirt wurden. Das Filtrat wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt, mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Er bildete ein weisses Pulver, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Die Silberbestimmung bewies, dass es succincyaminsaures Silber war.

0,5022 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,3026 Grm. Ag = 60,25 %.

0,294 Grm. ergaben 0,1776 Grm. Ag = 60,41 %.

Das succincyaminsaure Silber enthält 60,67 %.

Demnach war das Succincyanimid durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Succincyaminsäure übergegangen; in derselben Weise, wie aus Succinimid durch Aufnahme von Wasser Succinaminsäure entsteht.

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\Big\}N + H_2O = C_2H_4\begin{cases}COH\\COOH\end{cases}\Big\}N \quad \text{und}$$

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\Big\}N + H_2O = C_2H_4\begin{cases}COH\\COOH\end{cases}\Big\}N.$$

Auch hierbei entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung mit salpetersaurem Silber ausfällt, erst der ölige Niederschlag von saurem succincyaminsauren Silber, welches durch den Zusatz von Ammoniak in neutrales übergeführt wird.

Eine ähnliche Zersetzung wie mit Wasser erleidet das Succincyanimid durch längeres Erhitzen mit Alkohol. Beim Umkrystallisiren des Succincyanimids aus heissem Alkohol hatte ich schon bemerkt, dass nicht alles Succincyanimid wieder auskrystallisirte. Wurde der Alkohol abdestillirt oder verdampft, so hinterblieb ein Syrup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Ich vermuthete, dass das Succincyanimid sich mit Alkohol vielleicht in Bernsteinsäureäther und Cyanamid zersetzt habe.

$$C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\\Cy\end{cases}\Big\}N + 2\,C_2H_5OH = C_2H_4\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}Cy\\H_2\end{matrix}\Big\}N.$$

Mit Wasser behandelt schied sich der Syrup allerdings gleich dem Bernsteinsäureäther anfangs als schwere Flüssigkeit ab, löste sich aber bald in demselben unter Zersetzung, wodurch das Wasser eine stark saure Reaction annahm. Demgemäss konnte es Bernsteinsäureäther nicht sein, welcher durch Wasser nicht zersetzt wird. Auch war in dem Syrup Cyanamid oder Dicyandiamid nicht nachzuweisen. Ich dige-

rirte nun 2,5 Grm. Succincyanamid mit überschüssigem Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler. Als dann beim Erkalten nichts auskrystallisirte, wurde der Alkohol abdestillirt und der zurückbleibende Syrup mit salpetersaurem Silber gefällt. Es entstand ein klebriger Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wurde und aus kleinen, abgerundeten, lancettförmigen Blättchen bestand. Er wurde auf ein Filter gebracht, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Seine Analyse ergab Folgendes:

1) 0,5498 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt, gaben 0,6017 Grm. CO_2 = 0,1641 Grm. C = 29,84 % und 0,1681 Grm. H_2O = 0,0185545 Grm. H = 3,37 %.

2) 0,2738 Grm. gaben 0,1064 Grm. Ag = 38,85 %.

3) 0,462 Grm. lieferten, nach Dumas verbrannt, 40,4 Ccm. N bei 15° und 759,5 Mm. = 0,0472853 Grm. N = 10,23 %.

Die aus diesen Analysen berechneten Procente stimmen einigermaassen mit den für die Formel $C_2H_4\begin{cases}Cy\\CO\,Ag\\COO\,C_2H_5\end{cases}N$ zu berechnenden.

			Berechnet.	Gefunden.
7 C	=	84	= 30,32	29,84
9 H	=	9	= 3,25	3,37
Ag	=	108	= 38,99	38,85
2 N	=	28	= 10,10	10,23
3 O	=	48	= 17,34	—
		277	100,00	

Es war somit das Succincyanimid durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Succincyaminsäure, und in gleicher Weise durch Verbindung mit 1 Mol. Alkohol in Aethersuccincyaminsäure übergegangen.

$$C_2H_4\begin{cases}Cy\\CO\\CO\end{cases}N + H_2O = C_2H_4\begin{cases}Cy\\COH\\COOH\end{cases}N \quad \text{und}$$

$$C_2H_4\begin{cases}Cy\\CO\\CO\end{cases}N + AeOH = C_2H_4\begin{cases}Cy\\COH\\COO\,Ae\end{cases}N.$$

Sehr interessant und für die Auffassung des Cyanamids als Derivat des Ammoniaks Ausschlag gebend würde es sein,

wenn es gelänge, das Cyan in obiger Verbindung zu substituiren und das Succincyanimid in das Succinimid überzuführen. Aber eben so wenig, wie die Einführung des Cyans in das Succinimid bis jetzt gelungen ist, wollte es mir glücken, durch Digeriren mit metallischem Natrium in ätherischer, oder mit Jodsilber, oder mit Silberoxyd in Acetonlösung das Cyan aus dem Succincyanimid zu elimiriren. Ich denke jedoch diese Versuche noch wieder aufzunehmen.

Darstellung des Succincyamidsilbers.

Da es mir bei der Darstellung der Cyamidverbindung darauf ankam, zu prüfeu, ob die Aether der zweibasischen Säuren sich hierzu eigneten, so liess ich zunächst Bernsteinsäureäther auf Cyanamid einwirken. Zu diesem Zwecke wurden 40 Grm. (1 Mol.) Bernsteinsäureäther zu einer Lösung von 18 Grm. (2 Mol.) Kalium und 20 Grm. (2 Mol.) Cyanamid in Alkohol gefügt und 5 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Erst nach längerer Zeit begann sich ein graubrauner amorpher Niederschlag abzuscheiden. Als die Menge nach Verlauf obiger Zeit nicht mehr zuzunehmen schien, wurde die Digestion unterbrochen, der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ueber die Zusammensetzung dieses Salzes gab eine Analyse keinen Aufschluss; auch nicht, als ich es wiederholt aus Wasser umkrystallisirt hatte. Ich prüfte daher das Verhalten der Lösung des Salzes gegen salpetersaures Silberoxyd und fand, dass durch dasselbe ein voluminöser weisser Niederschlag entstand, der beim Umrühren mit einem Glasstabe sofort krystallinisch und auf ein kleines Volumen reducirt wurde. Er bildete so ein graubraunes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen von concentrisch gruppirten lancettförmigen Blättern darstellte. Bei der weiteren Untersuchung über sein Verhalten fand ich, dass verdünnte Salpetersäure einen kleinen Theil des Silbersalzes löste, während der Rest auch in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen unlöslich war. Es wurde nun das gesammte Kaliumsalz gelöst, mit salpetersaurem Silber aus-

gefällt, der Niederschlag mit viel verdünnter Salpetersäure wiederholt umgerührt, und das zurückbleibende Silbersalz abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. 0,2552 Grm. dieses Salzes hinterliessen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0,1414 Grm. Ag = 55,41 %. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Ammoniak entstand im Filtrate ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Da derselbe noch etwas gelb gefärbt erschien, so wurde er wieder in Ammoniak gelöst, vom ausgeschiedenen Silbercyamid getrennt, das Filtrat neutralisirt und der entstandene, jetzt rein weisse Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

0,5022 Grm. desselben lieferten 0,3026 Grm. Ag = 60,25 %.
Das succincyaminsaure Silber verlangt 60,67 % Silber.

Das vorliegende Salz war deshalb nach der Analyse, wie auch nach seinen sonstigen Eigenschaften, als succincyaminsaures Silberoxyd anzusprechen. Das oben erhaltene, in Salpetersäure unlösliche Silbersalz glaubte ich für Succincyamidsilber halten zu müssen, obgleich die erhaltenen 55,41 % Silber nicht völlig mit den für die Formel $C_2H_4\begin{cases}CO\,Ag\,Cy\,N\\CO\,Ag\,Cy\,N\end{cases}$ berechneten (56,84 %) übereinstimmen. Demnach waren bei obiger Darstellung folgende zwei Processe neben einander verlaufen:

$$C_2H_4\begin{cases}COO\,C_2H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}+2\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N+2\,KO\,C_2H_5=C_2H_4\begin{cases}CO\left\{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}N\\CO\left\{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}N\end{cases}+4\,C_2H_5.OH.$$

$$C_2H_4\begin{cases}COO\,C_2H_5\\COO\,C_2H_5\end{cases}+2\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\}N+2\,KO\,C_2H_5=C_2H_4\begin{cases}CO\left\{\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}N\\COOK\end{cases}+\left.\begin{matrix}CN\\H\\H\end{matrix}\right\}N+2\,C_2H_5.OH+\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O.$$

Das angebliche Succincyamidsilber wurde nun gleichfalls in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt und im dünnen Strahl unter starkem Umrühren in ziemlich concentrirte Salpetersäure fliessen gelassen. Das ausgefällte Silbersalz setzte

sich sogleich als schwerer, weisser, krystallinischer Niederschlag zu Boden. Es wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt.

1) 0,2346 Grm. Substanz verloren, bis 120° erhitzt, 0,006 Grm. H_2O = 2,55 %.

2) 0,683 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, gaben 0,4602 Grm. CO_2 = 0,12551 Grm. C = 18,38 % und 0,0826 Grm. H_2O = 0,009177 Grm. H = 1,34 %.

3) 0,7148 Grm. hinterliessen beim Glühen im Tiegel 0,3944 Grm. Ag = 55,17 %.

4) 0,5194 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,2886 Grm. Ag = 55,56 %.

5) 0,7622 Grm., nach der Methode von Dumas verbrannt, gaben 96,6 Ccm. N bei 19° und 754,8 Mm. 0,11028 Grm. N = 14,47 %.

Daraus berechnet sich die Formel

$$2\,C_2H_4\begin{cases}CO\,\begin{matrix}Cy\\Ag\end{matrix}\}N\\CO\,\begin{matrix}Cy\\Ag\end{matrix}\}N\end{cases} + H_2O.$$

			Berechnet.		Gefunden.	
12 C	=	144	=	18,51	18,35	—
10 H	=	10	=	1,28	1,34	—
4 Ag	=	432	=	55,52	55,17	55,56
8 N	=	112	=	14,40	14,47	—
5 O	=	80	=	10,29	—	—
		778		100,00		
H_2O	=	18	=	2,31	2,55	—

Wie man sieht, stimmt mit dieser Formel auch die oben gefundene Menge Silber = 55,41 % gut überein. Um die Entstehung von succincyaminsaurem Salze, und daneben die Rückbildung von Cyanamid zu verhüten, brachte ich das Cyanamid 42 Grm. (2 Mol.) und den Bernsteinsäureäther 87 Grm. (1 Mol.) und 46 Grm. (4 Atome) des Metalls zusammen, indem ich nur insofern eine Aenderung traf, dass ich statt Kalium Natrium anwandte und längere Zeit digerirte. Auch hier erhielt ich eine verhältnissmässig eben so grosse Menge des succincyaminsauren Salzes. Bei beiden Darstellungen wurden zusammen 138,5 Grm. reines Succincyamidsilber und 21,5 Grm. succincyaminsaures Silber er-

halten. Die Natriumverbindung des Succincyamids erhielt ich ferner, wie ich erwartet hatte, durch Einwirkung von 1 Mol. Bernsteinsäurechlorid auf 4 Mol. Natriumcyamid nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}COCl\\COCl\end{Bmatrix} + 4\begin{Bmatrix}Cy\\H\\Na\end{Bmatrix}N = C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\begin{matrix}Cy\\Na\end{matrix}N\\CO\begin{matrix}Cy\\Na\end{matrix}N\end{Bmatrix} + 2\,NaCl + 2\begin{Bmatrix}Cy\\H\\H\end{Bmatrix}N.$$

40 Grm. Bernsteinsäurechlorid wurden zu 66 Grm. staubtrocknem Natriumcyamid, welches in absolut alkohol- und wasserfreiem Aether suspendirt war, gefügt und das Gemenge auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Als nach Verlauf von ungefähr 6 Stunden das weisse, feinpulverige Natriumcyamid durchgehends ein grobkörniges graubraunes Ansehen gewonnen hatte und ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen Aether beim Verdunsten nicht mehr nach Bernsteinsäurechlorid roch, wurde der Niederschlag heiss abfiltrirt, mit etwas kaltem Aether gewaschen und getrocknet. Aus dem Aetherfiltrat krystallisirten beim Erkalten und längeren Stehen einige rhombische Tafeln aus, die an ihrer Unlöslichkeit in Wasser und durch Bestimmung des Schmelzpunktes als Succincyanimid erkannt wurden. Letzteres musste durch Einwirkung des Bernsteinsäurechlorids auf das regenerirte Cyanamid entstanden sein. Da eine Natriumbestimmung des zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirten Succincyamidsalzes die Unreinheit desselben documentirte, so beschloss ich, auch hieraus das Silbersalz darzustellen und zu analysiren. Zu dem Zwecke war es nöthig, das Chlornatrium, welches noch beigemischt sein konnte, völlig zu entfernen. Ich probirte deshalb das Verhalten der Lösung des Salzes gegen eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Bei vorsichtigem Zusatz des letzteren fiel zuerst der charakteristische, schwarze Kupfercyamidniederschlag aus, welcher abfiltrirt wurde. Alsdann entstand ein grünblauer Niederschlag, welcher noch etwas Kupfercyamid enthielt, sich aber sonst im Ueberschuss des zugesetzten Reagens wieder löste. Da es mir nicht gelang, jenes Kupfersalz rein von Kupfercyamid zu erhalten, so verfuhr

ich folgendermaassen: Die ganze wässrige Lösung von Succincyamidnatrium wurde mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, bis sich eben der blaue Niederschlag neben dem schwarzen zeigte; dann wurde das Kupfercyamid abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, bis im Filtrat kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurde er in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das entstandene Succincyamidsilber wurde abfiltrirt und durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und Wasser vom Kupfersalz gänzlich befreit, getrocknet und analysirt.

1) 0,7025 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, verloren 0,0186 Grm. H_2O = 2,50 %.

2) 0,9028 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, gaben 0,6155 Grm. CO_2 = 0,167864 Grm. C = 18,59 % und 0,1083 Grm. H_2O = 0,012033 Grm. H = 1,33 %.

3) 0,3804 Grm. lieferten beim Glühen 0,211 Grm. Ag = 55,46 %.

4) 0,4337 Grm. gaben bei derselben Behandlung 0,2398 Grm. Ag = 55,29 %.

5) 0,6008 Grm., nach Dumas verbrannt, gaben 77,5 Ccm. N bei 18° und 760,6 Mm. = 0,089586 Grm. N = 14,91 %.

Es war also auch obiges Salz Succincyamidsilber und nach der Formel $2\,C_2H_4\begin{cases}CO\,Cy\\CO\,Ag\end{cases}N + H_2O$ zusammengesetzt.

			Berechnet.	Gefunden.	
12 C	= 144	=	18,51	18,59	—
10 H	= 10	=	1,28	1,33	—
4 Ag	= 432	=	55,52	55,29	55,46
8 N	= 112	=	14,40	14,91	—
5 O	= 80	=	10,29	—	—
	778		100,00		
H_2O	= 18	=	2,31	2,50	—

Der Umstand, dass das Succincyanimid bei so vielen seiner Umsetzungen sich dem Succinimid ähnlich verhält, liess mich

erwarten, dass dasselbe, wie das Succinimid beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr Succinamid, mit Cyanamid Succincyamid geben würde. Als ich zur Ausführung des Versuchs 0,81 Grm. Cyanamid im Probirröhrchen in einem lebhaft siedenden Wasserbade geschmolzen hatte, und 2,52 Grm. Succincyamid eintrug, löste sich dasselbe langsam zu einer klaren Flüssigkeit auf, die bei weiterem Erwärmen dunkel wurde, plötzlich Gasblasen entwickelte, unter heftigem Verpuffen sich zersetzte und dicke, stechend riechende, weisse Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid ausstiess. Ich wiederholte jetzt den Versuch, indem ich das Sieden des Wasserbades abstellte und bei mässiger Temperatur erwärmte, bis die Flüssigkeit eben begann sich dunkel zu färben. Jetzt wurde das Proberöhrchen rasch herausgenommen und durch einen heftigen Strahl kalten Wassers gekühlt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit zu einem festen Krystallkuchen, der in wenig Wasser gelöst wurde. Aus der Lösung fällte salpetersaures Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Da die Art der Darstellung und die Unlöslichkeit in Salpetersäure hinreichend bewiesen, dass das Salz Succincyamidsilber war, so begnügte ich mich, eine Analyse des Silbersalzes zu machen.

0,3093 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1715 Grm. Ag = 55,44 %.

Die Umsetzung des Succincyanimids und Cyanamids in Succincyamid war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_4\begin{Bmatrix}Cy\\CO\\CO\end{Bmatrix}N + \begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\Big\}N = C_2H_4\begin{Bmatrix}CO\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}N\\CO\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}N\end{Bmatrix}.$$

Succincyamidsilber.

Wie schon oben bei der Darstellung des Succincyamidsilbers mitgetheilt ist, krystallisirt dasselbe mit $^1/_2$ Mol. Wasser in Kügelchen concentrisch gruppirter, lancettförmiger Blätter; es ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich. In feuchtem Zustande wird es durch Licht sofort dunkel gefärbt, trocken ist es gegen dasselbe weniger empfindlich. Es

kann bis 120° erhitzt werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei höherer Temperatur bläht es sich stark auf und giebt unter Verkohlung Bernsteinsäureanhydrid und Cyangas aus. Die Analysen sind bereits oben mitgetheilt.

Succincyamid.

Zur Darstellung des Succincyamids wurde das Silbersalz desselben in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Nachdem das Schwefelsilber abfiltrirt war, wurde aus dem Filtrat der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure vertrieben, und der Alkohol dem Verdunsten überlassen. Es schieden sich bald monokline Pyramiden, zum Theil in Zwillingskrystallen, aus, welche aus der Flüssigkeit herausgenommen, abgepresst und zur Analyse verwandt wurden. Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, welches sie so leicht verlieren, dass dieselben zwischen gut schliessenden Uhrgläsern in 12 Stunden undurchsichtig werden. Das wasserfreie Succincyamid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich, in grösster Menge löst es sich auch in Aceton. Wasserfrei schmilzt es bei 104°—105° und wird bei höherer Temperatur unter lebhafter Verpuffung zersetzt; es erweist sich hierdurch mithin als echte Cyanamidverbindung. Beim Erwärmen oder längeren Stehen mit Wasser wird es in Bernsteinsäure und Cyanamid, bez. Dicyandiamid, zersetzt. Beim Kochen mit Alkohol scheint es ein Polymerisationsproduct zu geben, was mit seinem Verhalten als Cyanamidderivat wohl übereinstimmen würde. Ueber letzteren Punkt denke ich mit dem vorhandenen Material die Versuche fortzusetzen. Vom Succincyamid wurden folgende Analysen gemacht:

1) 0,3471 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0613 Grm. H_2O = 17,66 %.

2) 0,2904 Grm., mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupferdrehspähnen, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,381 Grm. CO_2 = 0,10391 Grm. C = 35,77 %, und 0,1056 Grm. H_2O = 0,0116 Grm. H = 4,00 %.

3) 0,232 Grm. lieferten, nach der Methode von Dumas verbrannt, 55 Ccm. N bei 15° und 755,9 Mm. = 0,064067 Grm. N = 27,59 %.

Für die Formel $C_2H_4\begin{cases}CO\,\overset{Cy}{H}\}N\\CO\,\overset{Cy}{H}\}N\end{cases} + 2H_2O$ berechnen sich folgende Procente:

			Berechnet.	Gefunden.
6 C	= 72	=	35,64	35,77
10 H	= 10	=	4,95	4,00
4 N	= 56	=	27,74	27,59
4 O	= 64	=	31,67	—
	202		100,00	
$2H_2O$	= 36	=	17,82	17,66

Da die zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung angewandte Substanz schon etwas Krystallwasser verloren zu haben schien, so wurde ein Theil der Verbindung getrocknet und davon folgende Analyse gemacht:

0,2149 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3422 Grm. CO_2 = 0,093327 Grm. C = 43,42 % und 0,0752 Grm. H_2O = 0,008355 Grm. H = 3,86 %.

Für das wasserfreie Succincyamid berechnen sich folgende Procente nach der Formel: $C_2H_4\begin{cases}CO\,\overset{Cy}{H}\}N\\CO\,\overset{Cy}{H}\}N\end{cases}$.

			Berechnet.	Gefunden.
6 C	= 72	=	43,38	43,42
6 H	= 6	=	3,61	3,86
4 N	= 56	=	33,73	—
2 O	= 32	=	19,28	—
	166		100,00	

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Die Bernsteinsäure bildet mit dem Cyanamid drei Verbindungen, welche denen mit dem Ammoniak entsprechen, nämlich Succincyaminsäure, Succincyanimid und Succincyamid.

2) Bernsteinsäureanhydrid giebt mit Kaliumcyamid in alkoholischer und wässriger Lösung succincyaminsaures Kali.

3) Die Succincyaminsäure ist wie die Succinaminsäure leicht zersetzlich. Sie ist eine starke zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, von denen die Salze des Kaliums, Bariums, Calciums, Silbers und das saure Silbersalz beschrieben sind.

4) Durch Einwirkung von Bernsteinsäurechlorid auf Cyanamid in absolut alkohol- und wasserfreiem Aether entsteht Succincyanimid neben salzsaurem Cyanamid.

5) Succincyanimid zersetzt sich analog dem Succinimid mit Wasser in Succincyaminsäure, mit Alkohol in Aethersuccincyaminsäure.

6) Natriumcyamid und bernsteinsaures Aethyloxyd in Alkohol geben Succincyamidnatrium.

7) Natriumcyamid und Bernsteinsäurechlorid geben Chlornatrium und Succincyamidnatrium.

8) Succincyanimid und Cyanamid geben beim Zusammenschmelzen Succincyamid.

9) Das Succincyamid verhält sich mehr dem Cyanamid als dem Succinamid ähnlich und ist eine Säure.

Obige Versuche eröffnen die Möglichkeit, auch andere Cyamide zweibasischer Säuren darzustellen, und ich behalte mir vor, diese Untersuchung auf die Oxalsäure und die Tartronsäure auszudehnen, zumal die Cyamidverbindung der letzteren, weil sie der Harnsäure isomer ist, besonderes Interesse erweckt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratoriun des physiologischen Instituts zu Leipzig ausgeführt, und sage ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Drechsel für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die so oft freundlichst ertheilten Rathschläge meinen wärmsten Dank.

Ueber die Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

Ein Beitrag für die Thermochemie und für die physiologische Chemie;

von

Dr. C. v. Rechenberg.

(Schluss.) [1])

Verwendung von Verbrennungswärmen zur Erklärung chemischer Processe.

Thermochemische Untersuchungen und Berechnungen erfordern die Berücksichtigung so vieler Momente, dass sich bei aller peinlichen Sorgfalt und Umsicht dennoch leicht ein Versehen bei der Untersuchung, ein falscher Schluss hei der Berechnung einschleichen kann.

Daher ist es erklärlich, wenn die experimentellen Fundamente der Thermochemie oft wenig geeignet sind, zur weiteren Verwendung zu dienen. Es ist deshalb dringend geboten, bei Benutzung der Werthe der verschiedenen Forscher die äusserste Vorsicht und sorgfältigste Kritik walten zu lassen. Aus diesem Grunde habe ich in vorliegender Abhandlung die einzelnen Versuche so ausführlich als möglich wiedergegeben. Ich habe durch sorgfältigste Berücksichtigung aller nur irgendwie mitsprechenden Factoren eine möglichst hohe Genauigkeit der Resultate zu erzielen versucht, jedoch meinen wie allen directen Verbrennungswärmebestimmungen überhaupt haftet der kaum hoch genug anzuschlagende Nachtheil an, dass sie sich auf Versuche mit verhältnissmässig nur geringen Substanzmengen stützen, deren Verbrennungswärme durch oft hohe Multiplication erst zur molecularen Verbrennungswärme erhoben werden muss. Nur zu leicht kann so der Fall eintreten, dass der aus solchen Verbrennungswärmen berechnete Wärmeeffect eines chemischen Processes vollständig innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegt. Vorausgesetzt auch eine Genauigkeit, wie sie

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **22**, 1.

bei Wärmebestimmungen nur zu erreichen ist, so können dennoch alle Berechnungen von Wärmetönungen chemischer Processe nur mehr oder weniger rohe Näherungswerthe darstellen, sobald sie auf Verbrennungswärmebestimmungen basiren, bei welchen nicht mindestens die dem Moleculargewicht entsprechende Substanzmenge auf einmal zur Verbrennung gelangt ist. Dass hiermit nicht zuviel gesagt ist, das möge ein Beispiel illustriren.

Favre und Silbermann's classische Untersuchungen über Verbrennungswärmen vereinigen alle an eine wissenschaftliche Arbeit zu stellenden Anforderungen in seltener Weise. Sie sind ein Muster für wissenschaftliche Untersuchungen und ihre Resultate verdienen ein hohes Vertrauen. Es soll nun nach ihren Daten die Grösse der Wärmetönung bei der Bildung des Palmitinsäure-Cetylalkohols aus den Componenten berechnet werden. Durch je 2 Beobachtungen sind die Verbrennungswärmen der Palmitinsäure, des Cetylalkohols und des Palmitinsäure-Cetylalkohols bestimmt. Es ist die Verbrennungswärme von

1 Grm. Palmitinsäure =	9344,3 cal.	also von 1 Mol.	2392 Cal.
	9288,7 „		2378 „
	Mittel: 9316,5 cal.		Mittel: 2385 Cal.

(Die grösste Abweichung vom Mittelwerth beträgt 0,3 %), ferner von

1 Grm. Cetylalkohol =	10635,0 cal.	also von 1 Mol.	2574 Cal.
	10565,1 „		2557 „
	Mittel: 10600,0 cal.		Mittel: 2565 Cal.

(Die grösste Abweichung vom Mittelwerth beträgt 0,3 %), schliesslich von

1 Grm. Palmitins.-Cetylalk. =	10418,5 cal.	also von 1 Mol.	5001 Cal.
	10266,0 „		4928 „
	Mittel: 10342,0 cal.		Mittel: 4964 Cal.

(Die grösste Abweichung vom Mittelwerthe beträgt 0,7 %.)

Der chemische Process ist:

$$\underset{a}{C_{15}H_{31}COOH} + \underset{b}{C_{16}H_{33}OH} = \underset{c}{C_{15}H_{31}COO-C_{16}H_{33}} + H_2O.$$

Die Verbrennungswärmen dieser einzelnen Glieder müssen nun in derartiger Beziehung zur Wärmetönung des Processes

stehen, dass die Summe der Verbrennungswärmen der auf einander einwirkenden Körper gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Producte und der Wärmetönung des Processes ist. Um zu zeigen, innerhalb welch weiter Grenzen der so aus den Verbrennungswärmen berechnete Werth für die Wärmetönung des Processes sich bewegt, sind im Folgenden abwechselnd die mittleren, die Maximal- und die Minimalwerthe der Verbrennungswärmen zur Berechnung verwendet worden.

Es ist $a + b = c + x$.

1) $a = 2385$ Cal., $b = 2565$ Cal., $c = 4964$ Cal. (Mittelw.), dann ist $x = -14$ Cal.;

2) $a = 2392$ Cal., $b = 2574$ Cal., $c = 5001$ Cal. (Maximalw.), dann ist $x = -35$ Cal.;

3) $a = 2378$ Cal., $b = 2557$ Cal., $c = 4928$ Cal. (Minimalw.), dann ist $x = +7$ Cal.

Welches nun der wahre Werth für die Wärmetönung des Processes ist, lässt sich gar nicht angeben. Berechtigt ist nur der Schluss, dass diese Aetherbildung analog allen ähnlichen bisher untersuchten (eine Ausnahme machen allein die zusammengesetzten Aether anorganischer Säuren) aller Wahrscheinlichkeit nach calorisch negativ verläuft. Die relative Genauigkeit der Einzelbestimmungen in diesem Beispiel beträgt 0,3—0,7 %, eine Genauigkeit, wie sie selten grösser erreicht werden kann.

Zahlreiche chemische Processe können allein mit Hülfe direct gefundener Verbrennungswärmen calorisch bestimmt werden. In diesem Falle, wie in allen anderen, wo auf Verbrennungswärmen basirende Berechnungen als Correction oder Bestätigung für andere Bestimmungsmethoden gelten sollen, kann derartig berechneten Wärmegrössen nur ein bedingter Werth zukommen.

Ich hielt es für nothwendig, dies den aus meinen Daten im Folgenden gebildeten Deductionen vorauszuschicken, um zu verhindern, dass letzteren ein grösserer Werth beigelegt wird, als sie innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler

allein besitzen können. Es sind Näherungswerthe schwankend zwischen den Grenzen, welche durch die relative Genauigkeit der Einzelbestimmungen gegeben sind.

Wärmetönung bei der hydrolytischen Umwandlung der Kohlehydrate.

In seiner Abhandlung „Ueber Verbrennungswärme der Nahrungsstoffe“ [1]) nimmt M. Traube an, dass der Process der Fermentirung des Stärkemehls wahrscheinlich unter Wärmeentwicklung geschieht, jedoch jedenfalls so unbedeutend, dass sie vernachlässigt werden kann.

Ebenso hält Berthelot[2]) gelegentlich der Berechnung der Verbrennungswärme des Traubenzuckers aus dem Dubrunfaut'schen Gährungsversuch die Grösse der Wärmetönung bei der Umwandlung des Rohrzuckers für so gering, dass er das Dubrunfaut'sche Resultat, das sich nur auf Rohrzucker bezieht, direct auf Traubenzucker anwendet. Hinsichtlich der Art dieser Wärmetönung nimmt auch er eine Wärmeentwicklung an und vergleicht die Spaltungen der Kohlehydrate durch Hydratation mit der Spaltung der Aetherarten in die Componenten, wobei nach den bis jetzt vorhandenen Bestimmungen ein geringer positiver Wärmeeffect sich äussert.

Zu einem ganz entgegengesetzten Resultate kommt C. v. Nägeli.[3]) Er findet bei Zugrundelegung der Frankland'schen Verbrennungswärmen des Rohrzuckers und des Krümelzuckers, dass die Inversion des Rohrzuckers mit einer Steigerung der potentiellen Energie verbunden ist. Wird die Dextrose in thermochemischer Beziehung der Lävulose gleich gesetzt, so wird nach Frankland's Zahlen bei der Inversion eines Moleküls Rohrzucker eine Wärmemenge von 35 Cal. aufgenommen. Indem nun v. Nägeli weiter schliesst, dass höchst wahrscheinlich auch bei der Umwandlung von

[1]) Virchow's Archiv **21**, 414 (1861).
[2]) Ann. chim. phys. [4] **6**, 397 (1865).
[3]) Theorie der Gährung, München 1879, S. 52.

Stärke, Pflanzenschleim, Gummi und Dextrin in gährungsfähigen Zucker, ebenso bei der Umwandlung der Albuminate in Peptone Wärme verbraucht wird, stellt er als bemerkenswerthen Unterschied zwischen Fermentwirkung und Gährung den Satz auf: „Bei der Gährung wird Wärme frei und es entstehen Producte, die zusammen eine geringere Menge von potentieller Energie enthalten; bei der Fermentwirkung dagegen wird Wärme aufgenommen, die Spaltungsproducte stellen eine grössere Summe von Spannkraft dar.“ Vergleicht man nun auch in chemischer Beziehung die Inversion des Rohrzuckers mit dem Zerfall eines Aethers in seine Componenten oder im Allgemeinen einer unter Wasseraufnahme erfolgenden Spaltung, in jedem Falle müsste der Process calorisch positiv verlaufen. Das abweichende Verhalten des Inversionsprocesses sucht v. Nägeli dadurch zu erklären, dass die Volumzunahme bei der Invertirung in calorischer Beziehung die geringe Affinitätsänderung überbietet, dass mit anderen Worten die der Volumzunahme entsprechende negative Wärmetönung grösser ist, als die positive des Zerfalls des Rohrzuckers unter Wasseraufnahme. — Gelegentlich der Bestimmung der Verbrennungswärme der Dextrose habe ich darauf hingewiesen, dass die Frankland'sche Bestimmung der Verbrennungswärme des Krümelzuckers durchaus nicht als die der Dextrose aufgefasst werden darf. Hätte übrigens v. Nägeli consequenter Weise die Frankland'sche Verbrennungswärme des Rohrzuckers auch zur Berechnung des Wärmeeffectes bei der Gährung benutzt, so wäre er zu dem Resultate gekommen, dass auch bei der Gährung eine bedeutende Wärmeabsorption stattfindet.

Die Reihe dieser widersprechenden Daten wird neuerdings durch eine Angabe Berthelot's noch vermehrt. In seinem neuesten, schon mehrfach citirten Werke[1]) berechnet Berthelot die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung der Cellulose in Dextrose aus den Bildungswärmen beider zu + 149 Cal. Es muss dies ein Versehen sein, denn als Bildungswärme der Dextrose giebt Berthelot + 265 Cal. an

[1]) Essai de mécanique chimique 1, 406.

und als Bildungswärme der Cellulose + 345 Cal.[1]), woraus sich mit Hülfe der schon genannten Bildungswärme eines Moleküls Wasser die Wärmetönung bei der Verzuckerung der Cellulose auf — 149 Cal. berechnet. Die Bildungswärme der Cellulose ist zwar im Druckfehlerverzeichniss zu 238,4 Cal.[2]) berichtigt worden, jedoch ergiebt sich bei Benutzung dieser Zahl noch immer eine ziemlich bedeutende Wärmeabsorption, nämlich von — 42 Cal., ein Resultat, das im Gegensatz zu seinen eigenen, in demselben Werke von Neuem wiederholten Ansichten über die hydrolytische Umwandlung der Kohlehydrate steht.

Nach dieser geschichtlichen Skizze gebe ich in Folgendem die aus meinen Verbrennungswärmen berechnete Wärmetönung bei der hydrolytischen Umwandlung der Kohlehydrate.

I. Einwirkung der Diastase auf Stärke unter 65°.

Nach A. Herzfeld's[3]) Untersuchungen findet hierbei keine moleculare Spaltung der Stärke in Dextrin und Maltose statt, sondern ein allmählicher Uebergang in Amylo-, Erythro-, Achrodextrin und von einem Theile des Achrodextrins weiter in Maltodextrin und Maltose. Der Process hält hier an und die Verzuckerung fährt erst in gleichem Maasse fort, als der gebildete Zucker vergährt. Bei nachfolgender Gährung lassen sich also all diese einzelnen Processe in den einen der Umwandlung der Stärke in Maltose zusammenziehen:

$$2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Stärke. Maltose.

Die bei diesem Process stattfindende Wärmetönung muss gleich der Differenz der Verbrennungswärmen zweier Stärkemoleküle und der Verbrennungswärme eines Moleküls Maltose sein, d. i.: 2.726 — 1424 = + 28 Cal.

---

[1]) Essai de mécanique chimique **1**, 406.

[2]) Das. **2**, 9.

[3]) Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industr. 1879, 150.

II. Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke.

Der Process:

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}$$

ist von einer Wärmeentwicklung von $726 - 709 = + 17$ Cal. begleitet.

III. Einwirkung verdünnter Säuren oder des Invertins auf Rohrzucker.

Die Wärmetönung bei der Invertirung des Rohrzuckers ist leider nicht genau zu bestimmen, da die Verbrennungswärme der Lävulose fehlt. Es kann nur ein Nothbehelf sein, wenn ich Dextrose und Lävulose thermochemisch gleichsetze. Unter dieser Voraussetzung wäre die durch den Process:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

entwickelte Wärmemenge $= 1427 - 2.709 = + 9$ Cal.

IV. Einwirkung verdünnter Säuren auf Milchzucker.

Auf Grund polariskopischer Bestimmungen, die kürzlich in unserem Laboratorium gemacht worden sind, hat Herr Bindell nachgewiesen, dass der Process genau in molecularem Verhältniss verläuft. Es ist also:

$$\underset{\text{Milchzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lactose}}{C_6H_{12}O_6},$$

welcher Process von einer Wärmeentwicklung von

$$1423 - (709 + 701) = + 13 \text{ Cal.}$$

begleitet ist. Oder:

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat}}{C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O} = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lactose.}}{C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots + 10 \text{ Cal.}$$

V. Einwirkung verdünnter Säuren auf Maltose.

Die durch den Process:

$$\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2\,\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}$$

entwickelte Wärmemenge ist = 1424 — 2.709 = + 6 Cal. Oder:

$$\underset{\text{Maltosehydrat}}{C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O} + 2H_2O = \underset{\text{Dextrosehydrat}}{2\,C_6H_{12}O_6.H_2O} \ldots . + 14 \text{ Cal.}$$

Ebenso ist die Umwandlung von Cellulose, Inulin, Metarabinsäure in gährungsfähigen Zucker von einer Wärmeentwicklung begleitet. Dasselbe geschieht nach von Herrn Dr. Danilewsky in unserem Laboratorium ausgeführten Verbrennungswärmebestimmungen bei der Umwandlung der Albuminate in Peptone. Aller Wahrscheinlichkeit nach werden sich wohl die Glycoside, wenn man deren grosse Neigung, sich zu spalten, erwägt, nicht anders verhalten.

Will man obige Resultate auf Processe in Lösung beziehen, so würde die Art der Wärmetönung dadurch nicht geändert werden, da die stets geringen Lösungswärmen sich zu einer wenig bedeutenden Differenz gegenseitig compensiren. Eine eigentliche Berechnung irgend eines der Processe lässt sich aus Mangel an den betreffenden Daten nur unvollständig durchführen.

1. Inversion des Rohrzuckers in Lösung.

$$\underset{\text{Rohrz. gelöst.}}{C_{12}H_{22}O_{11}, aq} + H_2O = \underset{\text{Dextrose gel.}}{C_6H_{12}O_6, aq} + \underset{\text{Lävulose gel.}}{C_6H_{12}O_6, aq.}$$

Die Lösungswärme des Rohrzuckers ist = — 1,2 Cal., ferner die Lösungswärme der Dextrose[1]) = — 2,25 Cal.; vorausgesetzt sei, dass Verbrennungswärme und Lösungswärme der Lävulose gleich denen der Dextrose sind, dann würde die Wärmetönung obigen Processes = 1427 + 1,2 — (2.709 + 2,25.2) = + 6 Cal. sein.

2. Inversion des Milchzuckers in Lösung.

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat gel.}}{C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O, aq} = \underset{\text{Dextrose gel.}}{C_6H_{12}O_6, aq} + \underset{\text{Lactose gel.}}{C_6H_{12}O_6, aq.}$$

Die Lösungswärme des Milchzuckerhydrates ist nach Berthelot = — 3,66 Cal.; vorausgesetzt sei, dass die Lö-

[1]) Berthelot, Essai de mécanique chimique 1, 545.

sungswärme der Lactose gleich derjenigen der Dextrose ist, dann würde die Wärmetönung genannten Processes = 1420 + 3,66 — 709 — 701 — 2 . 2,25, d. i. = + 9 Cal. sein.

Mögen auch die Zahlenangaben für diese beiden Wärmetönungen nur ungefähre Näherungswerthe ausdrücken, der Schluss lässt sich dennoch mit hoher Wahrscheinlichkeit ziehen, dass der Effect ein calorisch positiver bleibt.

Unterscheidet man nun nach C. v. Nägeli[1]) Fermentirung und Gährung derartig, dass erstere die Wirkung der löslichen, ungeformten, unorganisirten Fermente bezeichnet, letztere dagegen die der organisirten oder zelligen, unlöslichen, so ergiebt sich aus obigen Beispielen, dass

jegliche Fermentation, sei sie durch eigentliche Fermente oder durch fermentartig wirkende Substanzen entstanden, von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Ihre Grösse ist je nach der chemischen Affinitätsäusserung und der physikalischen Aenderung der Substanzen eine variable, jedoch höchst wahrscheinlich in jedem Falle eine nur unbedeutende.

Eine interessante Bestätigung hat mein Resultat in neuester Zeit durch A. Kunkel[2]) gefunden, welcher die Art der Wärmetönung bei der Fermentirung direct zu messen versucht hat. Er fand bei der Inversion des Rohrzuckers durch Fermente, wie durch verdünnte Säuren eine geringe Temperaturerhöhung der invertirenden Masse über die Temperatur des Wasserbades. Der Versuch ist leider nicht derartig angestellt, dass jegliche Bedenken ausgeschlossen sind. Kunkel hat so geringe Substanzmengen angewendet, dass die Temperatursteigerung nur einige Hundertstel von Graden beträgt. Die Anfangstemperaturen waren 36,02° und 46,47°. Die Maximalsteigerung betrug bei dem einen Inversionsversuch 0,08° und bei dem andern 0,09° über die Anfangstemperatur. In beiden Fällen wurde sie nach 3,5 Minuten erreicht. Es ist nun zwar von 0,5 zu 0,5 Minute die Tempe-

[1]) Theorie der Gährung, 1879, S. 11.
[2]) Pflüger's Archiv 1879, S. 509.

ratur der invertirenden Lösung in den Proberöhrchen gemessen worden; um jeden Einwand zu vermeiden, hätte dasselbe jedoch auch mit der Temperatur des Wasserbades geschehen müssen. Es ist dieser Versuch übrigens deshalb besonders werthvoll, weil er die Möglichkeit zeigt, die Wärmetönung bei der Fermentation direct mit dem Thermometer nachzuweisen. Eine sorgfältige Wiederholung desselben mit grösseren Substanzmengen müsste die Art der Wärmetönung zwingender überzeugend feststellen, als es meine Zahlen zu thun vermögen. Nur deshalb glaube ich berechtigt zu sein, aus meinen Berechnungen mit solcher Bestimmtheit auf eine Wärmeentwicklung bei der Fermentation zu schliessen, weil alle Resultate ohne Ausnahme einen positiven Werth zeigen, dessen Grösse ausserdem bei einzelnen eine so beträchtliche ist, dass sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden könnte.

Wärmeentwicklung bei der alkoholischen Gährung.

Dass bei der alkoholischen Gährung eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet, lehrt jeder praktische Versuch. Es ist aber klar, dass die directe Bestimmung der Grösse dieses Wärmeeffectes mit schwer überwindlichen Hindernissen verknüpft ist.

Mit Benutzung von Daten aus Knapp's Lehrbuch der chemischen Technologie (1. Aufl. 1, 407) berechnet M. Traube[1]) die Wärmeentwicklung bei der Gährung von 1 Grm. Amylum auf 152 cal. Bei Verwendung dieser Zahl zur Berechnung der Verbrennungswärme des Amylums bringt Traube noch 35 cal. als Wärmeverlust durch Strahlung in Rechnung, wonach also die wahre Gährungswärme von 1 Grm. Amylum nach ihm 187 cal. betrüge oder für 1 Mol. Amylum (162 Grm.) 30 Cal. Welche Daten Traube benutzt hat, konnte ich aus der citirten Stelle nicht ersehen. Es findet sich dort nur eine Angabe über die ungefähre Temperaturerhöhung bei gährender Stärke. Zudem ist die Correction für die strahlende

[1]) Virchow's Archiv 21, 414 (1861).

Wärme eine rein willkürliche, so dass sein Resultat verhältnissmässig geringen Werth besitzt.

Eine grössere Beachtung dagegen hat ein Versuch von Dubrunfaut[1]) gefunden, durch directe Beobachtung die Gährungswärme des Rohrzuckers zu messen. Er hat bis jetzt trotz seiner nothwendigen Ungenauigkeit aus Mangel an besseren Bestimmungen als einzig anerkannte Grundlage zur Berechnung der Gährungswärme gegolten. Wohl selten haben an einer wissenschaftlichen Untersuchung so viel fremde Hände nachgeholfen und ausgebessert. Sein Versuch ist in Kurzem folgender: In einen bedeckten eichenen Bottich brachte Dubrunfaut 21400 Liter eines gährungsfähigen Mostes, welcher 2559 Kgrm. krystallisirbaren Zucker enthielt, der als inländische Melasse zugefügt war. Nachdem nach 4 Tagen die Gährung beendet war, war die Anfangstemperatur von 23,7° auf 33,75° gestiegen. Da der Bottich in einem Raume stand, dessen Temperatur innerhalb dieser 4 Tage zwischen + 12° und 16° schwankte, so berechnete Dubrunfaut den Wärmeverlust durch Abkühlung auf 4° und nahm also als wahre Temperaturerhöhung 14,05° an. Nach der Untersuchung wurden 1181 Kgrm. reiner Alkohol gebildet und 1156 Kgrm. Kohlensäure. Er berechnet nun die Wärmemenge:

21400 Kgrm. Wein von + 14,05°	300670 Cal.
Durch das Holz aufgenommene Wärme	7280 „
1156 Kgrm. CO_2, erzeugt bei der mittleren Temperatur + 24°	6096 „
19236 Grm. verdunstetes Wasser (× 565)	10860 „
Summe	324915 Cal.

Zu dieser Zahl fügt Dubrunfaut noch 14535 Cal. als Wärmeeffect für die mechanische Wirkung der Kohlensäure, die sich unter dem Drucke einer Atmosphäre entwickelte, berechnet mit Hülfe des Joule'schen mechanischen Aequivalents der Wärme 437, und erhält also als Summe der durch die Gährung von 2559 Kgrm. Rohrzucker entwickelten

[1]) Compt. rend. **42**, 945 (1856) und in wörtlicher Uebersetzung dies. Journ. **69**, 443.

Wärme 339450 Cal. Er vergleicht nun weiter diese Gährungswärme mit der Bildungswärme der durch die Gährung entwickelten Kohlensäuremenge. Da die Verbrennungswärme von 1 Grm. C = 8000 cal. ist, so entspricht die Bildung von 1156 Kgrm. CO_2 einer Wärmemenge von 2520000 Cal., woraus folgt, dass die bei der alkoholischen Gährung des Zuckers sich entwickelnde Wärmemenge nur 0,134 oder ca. $^1/_8$ von der Wärme ausmacht, welche die bei der Gährung entstehende Kohlensäure bei directer Bildung aus den Elementen entwickeln würde. Dies wäre das Wesentliche des viel erwähnten und viel benutzten Dubrunfaut'schen Versuchs. Fast alle seine Ansätze entbehren jeglicher näheren Erklärung und Begründung. Um wenigstens festzustellen, was das Gesammtresultat ausdrücken will, so muss hervorgehoben werden, dass die Zahl 339450 Cal. sich auf einen Gährungsprocess im Vacuum bezieht, ferner auf einen Process in Lösung und zwar incl. der gesammten überhaupt entwickelten Kohlensäuremenge (Letzteres soll die Correction 6096 Cal. ausdrücken). Dubrunfaut hatte diese sonst eigenthümliche Berechnung ausgeführt, um den absoluten Krafteffect und daraus die Grösse des Druckes einer gährenden Masse in verschlossenem Gefässe zu erhalten. Zum Zwecke jeder anderen Verwendung muss sein Resultat selbstverständlich erst die betreffenden Correctionen erfahren. Wenn Dubrunfaut es trotzdem direct mit der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs vergleicht, die sich weder auf Vacuum, noch auf gelöste Kohlensäure bezieht, so hat er damit selbst die erste Veranlassung zu all den Missverständnissen gegeben, die seine Bestimmung der Gährungswärme hervorgerufen hat. Um sein Resultat mit dem unten aus meinen Verbrennungswärmen berechneten vergleichen zu können, ist zuerst die Correction für den einen Atmosphärendruck zu beseitigen und ferner die für die Lösungswärme der Kohlensäure, es bleibt danach: 324915 — 6096, d. i. 318819 Cal. Hieran participiren nun noch die Lösungswärmen des Rohrzuckers und des Alkohols. Die Lösungswärme des Rohrzuckers ist nach meinen Bestimmungen = — 1,1 Cal. für 1 Mol. (343 Grm.), also = — 8231 Cal.

für 2559 Kgrm., und die des Alkohols ist nach Berthelot[1]) = + 2,54 Cal. für 1 Mol. (42 Grm.), also = + 71422 Cal. für 1181 Kgrm. Hieraus folgt, dass die Gährungswärme für 2559 Kgrm. Rohrzucker = 318819 — 8231 — 71422 = 239166 Cal. und für 1 Mol. (342 Grm.) Rohrzucker = + 32 Cal. ist, und zwar bezogen auf einen Atmosphärendruck und auf durchgängig ungelöste Substanzen. Will man noch die Vergleichung dieser Gährungswärme mit der Bildungswärme der durch die Gährung entwickelten Kohlensäure durchführen, so würde man finden, dass die Gährungswärme noch nicht $^1/_{10}$ dieser Bildungswärme beträgt, wobei nun beide Wärmeeffecte sich auf genau gleiche Verhältnisse beziehen.

Zuerst erwähnt Berthelot[2]) diesen Versuch in seiner Abhandlung: „Sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques" mit den Worten: „D'après une observation de M. Dubrunfaut, la quantité de chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique du sucre de canne est égale à la huitième partie environ de la chaleur fournie par la combustion du carbone contenu dans le sucre." Berthelot bezieht also, wie es auch gleich darauf aus seiner Berechnung der Gährungswärme des Traubenzuckers hervorgeht, dieses Achtel irrthümlicher Weise auf den gesammten Kohlenstoffgehalt des Zuckers. Er findet, indem er das Dubrunfaut'sche Resultat direct auf Traubenzucker überträgt, dass die Gährungswärme eines Mol. Traubenzucker „approximativ" gleich 71 Cal.[3]) ist, d. i. $^1/_8$ der Verbrennungswärme des gesammten Kohlenstoffs des Traubenzuckers, nämlich $\frac{94{,}6}{8}$ Cal. Dubrunfaut spricht aber in Uebereinstimmung mit seinen Resultaten ausdrücklich, dass seine Gährungswärme des Rohrzuckers gleich den Wärmemengen ist, „qui seraient donnés par la combustion directe du carbone équivalant à l'acide carbonique produit par la fermentation." Will man das Dubrunfaut'sche Re-

[1]) A. Naumann, Handbuch d. allgem. u. physik. Chem. 1877, 656.
[2]) Ann. chim. phys. [4] 6, 329 (1865).
[3]) Berthelot, Essai de mécanique chimique 1879, 1, 100.

sultat direct auf Traubenzucker übertragen, so müsste sich als Gährungswärme des Traubenzuckers nicht 71 Cal., sondern nur 24 Cal. ergeben. Berthelot benutzt nun seine so berechnete Gährungswärme des Traubenzuckers weiter zur Berechnung der Bildungswärme desselben aus den Elementen und findet die Zahl + 265 Cal.[1]) Für diesen Zweck durfte er jedoch nicht von dem Dubrunfaut'schen Gesammtresultat ausgehen, das sich auf einen Process in Lösung und in geschlossenem Raume bezieht, sondern auf die Differenz desselben nach Abzug aller Lösungswärmen und der Correction für den Atmosphärendruck. Die derartig berechnete Gährungswärme des Rohrzuckers ist, wie ich oben zeigte, = 32 Cal. für ein Molekül, also die des Traubenzuckers (ohne Berücksichtigung der Inversionswärme) = 17 Cal., woraus sich als Bildungswärme desselben nicht + 265 Cal., sondern + 319 Cal. berechnet und als Verbrennungswärme nicht + 713 Cal., sondern + 659 Cal.

Ferner benutzte Liebig[2]) den Dubrunfaut'schen Versuch, um die sich daraus berechnende Verbrennungswärme des Zuckers mit der von Frankland gefundenen zu vergleichen. Er erhält als Summe aus Dubrunfaut's Gährungswärme und der Verbrennungswärme des gebildeten Alkohols für 171 Grm. Rohrzucker die Verbrennungswärme 640561 cal.[3]), während nach Frankland dieselbe Zuckermenge nur 572508 cal. giebt, also um 11% weniger. Voit[4])

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1877, 132 [Uebersicht der hauptsächlichen thermochemischen Daten] und Essai de mécanique chimique **1**, 406.

[2]) Ueber die Gährung etc. 1870, 81.

[3]) Liebig hat hier gerechnet, dass statt der theoretischen 92 Grm. Alkohol nur 88½ Grm. bei der Gährung gebildet wären, als deren Verbrennungswärme er das Mittel aus den Bestimmungen von Dulong, Favre und Silbermann und Andrews genommen hat. Correcter wäre es gewesen, wenn er den theoretischen Gährungsprocess seiner Berechnung zu Grunde gelegt hätte. Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Gährungsnebenproducte ist in dem Dubrunfaut'schen Resultat mit enthalten, ihre Verbrennungswärme aber ist so von Liebig ganz vernachlässigt worden.

[4]) C. Voit, Ueber die Entwicklung der Lehre von der Quelle der Muskelkraft, München 1870, S. 19.

findet diese Differenz „keine auffallend grosse“ in der Erwägung, dass Frankland nicht genau die Endproducte bei der Verpuffung mit chlorsaurem Kali kennt, und seine Zahlen höchst wahrscheinlich auf unvollständigen Verbrennungen basiren. Zuntz[1]) dagegen und ebenso v. Nägeli[2]) suchen diesen Widerspruch dadurch aufzuklären, dass Liebig die Verbrennungswärme des ungelösten Zuckers und Alkohols unmittelbar mit der Dubrunfaut'schen Gährungswärme, die sich auf gelösten Zucker und Alkohol bezieht, verglichen habe. Dieser Einwurf ist vollständig berechtigt, die betreffenden Correctionen würden jedoch die Differenz nur wenig verringern. Statt 68000 cal. Differenz, wie sie Liebig erhielt, würde sie dann noch immer 63000 cal. bleiben. Selbst die noch nothwendigen Correctionen für die Lösungswärme der Kohlensäure und für den Atmosphärendruck könnten hieran nicht wesentlich ändern. Um einmal den Vergleich möglichst correct durchzuführen, möge das Dubrunfaut'sche Resultat so umgerechnet werden, dass es sich auf ungelösten Zucker, ungelösten Alkohol, gasförmige Kohlensäure und schliesslich auf einen Process unter dem Drucke einer Atmosphäre bezieht. Man erhielte dann:

Gährungswärme von 171 Grm. Rohrzucker	16000 cal.
Verbrennungswärme von 88,5 Grm. Alkohol	618000 „
Summe	634000 cal.
Verbrennungswärme von 171 Grm. Rohrzucker	573000 „

Genau genommen ist der Vergleich auch so nicht ganz correct, denn ein Theil der Gährungswärme, freilich ein fast verschwindend kleiner, ist für das Wachsthum der Hefe in Anspruch genommen worden, und ferner ist nur die Verbrennungswärme der beim praktischen Versuch sich bildenden Alkoholmenge gerechnet, dagegen die der Gährungsnebenproducte ganz vernachlässigt worden.

v. Nägeli erwähnt noch einen Umstand, durch dessen Berücksichtigung er den grellen Contrast beider Resultate erklären zu können glaubt. Der Dubrunfaut'sche Versuch

[1]) Landwirthsch. Jahrbücher 1879, S. 322.
[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung 1879, S. 55.

zerfalle eigentlich in zwei Processe, den Inversionsprocess und den eigentlichen Gährungsprocess. Ersterer verlaufe aber nach den Frankland'schen Zahlen calorisch negativ, es sei deshalb die Correction für die Wärmestrahlung zu hoch gegriffen. Dieser Einwurf fällt durch meinen Nachweis, dass die Inversion des Rohrzuckers von einer Wärmeentwicklung begleitet ist. Uebrigens verläuft der zweite Process nach den Frankland'schen Zahlen ebenfalls calorisch negativ. Die Resultate von Dubrunfaut und Frankland in Uebereinstimmung bringen zu wollen, ist überhaupt unmöglich. Die unbedeutenden Correctionen können an der Liebig'schen Berechnung wenig ändern. Der Schluss aber, den Liebig daraus zog, dass eine andere Wärmemenge entsteht, wenn Zucker zu Alkohol vergährt und letzterer verbrannt wird, als wenn der Zucker direct verbrennt, war allein deshalb unberechtigt, weil die Resultate beider Forscher völlig ungenau sind.

Trotzdem nun v. Nägeli Dubrunfaut's einzelne Ansätze theils als zu hoch, theils als zu niedrig gegriffen verwirft[1]), so lässt er aus Mangel an anderweitigen experimentellen Daten das Gesammtresultat „als wohl nicht allzu weit von der Wirklichkeit entfernt" gelten und berechnet daraus als Gährungswärme von 1 Kgrm. Rohrzucker 146,6 Cal.[2]) Diese Berechnung schliesst jedoch, vorausgesetzt auch die Brauchbarkeit der Dubrunfaut'schen Bestimmung, einige Irrthümer ein. Nach Dubrunfaut waren 1181 Kgrm. Alkohol unter einer Wärmeentwicklung von 339450 Cal. ge-

[1]) Beispielsweise weist v. Nägeli sehr richtig nach, dass der Dubrunfaut'sche Ansatz 6090 Cal. für die Lösungswärme der 1156 Kgrm. Kohlensäure bedeutend zu niedrig gegriffen sei. Da nach J. Thomsen die Wärmeentwicklung bei der Lösung eines Moleküls Kohlensäure + 5,88 Cal. beträgt, so hätten für die 1156 Kgrm. CO_2 154168 Cal. statt 6090 Cal. in Rechnung gebracht werden müssen. Diese Differenz ist so eigenthümlich, dass man vermuthen könnte, es liegt hier übereinstimmend im französischen und deutschen Text ein Druckfehler vor, möglich auch, dass der Ansatz etwas ganz Anderes ausdrücken soll. Die lakonische Kürze der Dubrunfaut'schen Abhandlung giebt in der Auffassung einzelner Ansätze geradezu Probleme.

[2]) C. v. Nägeli, Theorie der Gährung, S. 61.

bildet worden. Da nun nach Pasteur 0,51 Kgrm. Alkohol aus 1 Kgrm. Rohrzucker entstehen, so rechnet v. Nägeli, dass die Gährungswärme dieser Rohrzuckermenge $= \frac{339450 \cdot 0{,}51}{1181}$ = 146,6 Cal. ist.

v. Nägeli bezieht also die Dubrunfaut'sche Gährungswärme nicht auf die factisch vergohrene Zuckermenge, sondern auf die Zuckermenge, die nach Pasteur's Bestimmunmungen vergohren sein müsste. Diese Pasteur'sche Bestimmung, dass 5 % des verwendeten Zuckers der alkoholischen Gährung entzogen werden und zur Ernährung der Hefe und Bildung drr Gährungsnebenproducte dienen, steht aber wenig in Einklang mit dem Dubrunfaut'schen Versuch. Nach Dubrunfaut waren 2559 Kgrm. Rohrzucker vergohren mit einer Entwicklung von 1181 Kgrm. Alkohol. 1181 Kgrm. Alkohol entsprechen aber nach der theoretischen Gährungsgleichung 2195 Kgrm. Zucker. Statt 5 % sind also bei diesem Versuche 14 % Zucker der Alkoholbildung entzogen worden. Da nun nach Dubrunfaut die Vergährung eine vollständige gewesen sein soll, so muss entweder angenommen werden, dass wirklich 14 % des Zuckers zur Ernährung der Hefe und hauptsächlich zur Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure verwendet worden sind, oder besser wohl, dass die Alkoholbestimmung eine nicht hinreichend genaue gewesen ist. In beiden Fällen aber wäre es richtiger gewesen, die Gährungswärme nicht auf die Alkoholbestimmung, sondern auf die verwendete Zuckermenge zu beziehen.

Ferner noch durfte v. Nägeli, da er die so erhaltene Gährungswärme benutzt, um aus ihr durch Vergleichung mit der Frankland'schen Verbrennungswärme des Zuckers die Lösungswärme desselben zu berechnen, nicht die Dubrunfaut'sche Zahl 339450 Cal. verwenden, die noch die Lösungswärme der Kohlensäure und den Wärmeeffect enthält, welcher als Correction für die Entwicklung der Kohlensäure unter dem einen Atmosphärendruck angebracht ist.[1])

[1]) v. Nägeli erhält bei dieser Rechnung als „Schmelzwärme" des Rohrzuckers sammt der Invertirungswärme 300 Cal. und als

Würde man schliesslich noch zur Berechnung der Gährungswärme die Frankland'schen Zahlen benutzen wollen, so erhielte man das eigenthümliche Resultat, dass bei der alkoholischen Gährung eines Moleküls Traubenzucker eine Wärmeabsorption von 52 Cal. stattfände und bei dem vereinigten Process der Invertirung und Gährung eines Moleküls Rohrzucker eine Wärmeabsorption von 139 Cal. Dass diese Zahlen nur unbedeutend verändert werden, wenn man sie auf Processe in Lösung berechnet, habe ich oben gezeigt.

Ich habe die Geschichte der Bestimmung der Gährungswärme so ausführlich behandeln zu müssen geglaubt, nur um zu zeigen, auf welchen Grundlagen die vorhandenen Daten beruhen.

In dem ersten Theile dieser Abhandlung habe ich darzulegen versucht, wie wenig zulänglich die Genauigkeit selbst von 0,3 % bis 0,7 % der direct bestimmten Verbrennungswärme für ihre weitere Verwerthung ist. Ich habe gezeigt, dass dies besonders für die Verbrennungswärmen von Körpern von hoher moleculärer Zusammensetzung gilt. Daher kann ich den im Folgenden aus meinen Verbrennungswärmen berechneten Daten auch nur einen Näherungswerth beilegen, dessen relative Genauigkeit sich annähernd aus den Grenzen ersehen lässt, zwischen denen die zu Grunde liegenden mittleren Verbrennungswärmen sich bewegen.

Als Verbrennungswärme eines Moleküls (46 Grm.) Al-

„Schmelzwärme" des Traubenzuckers 200 Cal. Vorausgesetzt die Richtigkeit dieser Zahlen, so könnten sie jedoch nicht die Schmelzwärme ausdrücken, sondern es wären die Lösungswärmen. Die Zahlen selbst will v. Nägeli zwar nur als Näherungswerthe gelten lassen, aus dem Grunde, weil die Dubrunfaut'sche Bestimmung nicht unanfechtbar ist; er denkt jedoch das Resultat „mit Sicherheit" daraus folgern zu können, „dass diese Schmelzwärmen im Vergleich mit Mineralsalzen einen sehr beträchtlichen Werth erreichen." Ganz das Gegentheil hat die Erfahrung gezeigt, die Lösungswärme des Rohrzuckers ist = —1 Cal. und die des wasserfreien Traubenzuckers = — 2 Cal., die des wasserhaltigen wird vielleicht 2 oder 3 Cal. höher liegen. Derartig geringe Wärmetönungen übrigens aus Verbrennungswärmen numerisch bestimmen zu wollen, ist überhaupt unmöglich, erreichten auch die Verbrennungswärmebestimmungen den höchst möglichen Grad der Genauigkeit.

kohol ist nach Berthelot's[1]) Vorgang die Zahl 321 Cal. zu Grunde gelegt; sie ist das Mittel aus den Bestimmungen von Dulong, Andrews und von Favre u. Silbermann.

I. Unmittelbare Gährung.

	Gährungsprocess.	Gährungswärme von 1 Mol. der Verbindung.	Gährungswärme von 1 Kgrm. der Verbindung.
		Cal.	Cal.
Dextroseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 67	+372
„	$C_6H_{12}O_6$[2])(gel.) $= 2C_2H_5OH$[3])(gel.) $+ 2CO_2$	+ 74	+411
Dextrosehydrat	$C_6H_{12}O_6 . H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2 + H_2O$	+ 59	+298
Lactoseanhydrid	$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 59	+328
Maltoseanhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+140	+409
Maltosehydrat	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+132	+367

Mittelbare Gährung.

Vereinigter Process der Fermentirung und Gährung.

	Gährungsprocess.	Gährungswärme von 1 Mol. der Verbindung.	Gährungswärme von 1 Kgrm. der Verbindung.
		Cal.	Cal.
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+143	+418
„	$C_{12}H_{22}O_{11}$(gel.) $+ H_2O = 4C_2H_5OH$(gel.) $+ 4CO_2$	+154	+450
Milchzucker-Anhydrid	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+139	+407
Milchz.-Hydr.	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O = 4C_2H_5OH + 4CO_2$	+136	+378
„	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$(gel.)[4]) $= 4C_2H_5OH$(gel.) $+ 4CO_2$	+149	+414
Stärke	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 84	+519
Cellulose	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 79	+487
Metarabins.	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 81	+500
Inulin	$C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$	+ 70	+432

[1]) Ann. chim. phys. [4] **6**, 343 (1865).

[2]) Lösungswärme des Dextroseanhydrids nach Berthelot = —2,25 Cal., Berthelot, Essai de mécanique chimique **1**, 545.

[3]) Lösungswärme des Aethylalkohols nach Berthelot = + 2,54 Cal., A. Naumann, Handbuch d. allgem. u. physik. Chem. 1877, 656.

[4]) Lösungswärme d. Milchzuckerhydrats nach Berthelot = —3,66 Cal., Berthelot, Essai de mécanique chimique **1**, 545.

Ausser der alkoholischen Gährung sind nur noch die Daten für die Berechnung der Buttersäuregährung vorhanden. Es ist:

$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2}\,^{1}) + 2\,CO_2 + 2\,H_2 \quad . \quad . \quad . \quad + 74\,\text{Cal.}$$

$$\underset{\text{Milchzuckerhydrat}}{C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O} = 2\,\underset{\text{Buttersäure.}}{C_4H_8O_2} + 4\,CO_2 + 4\,H_2 \quad . \quad . \quad . \quad +150\,\text{Cal.}$$

Thermochemische Beziehungen zwischen homologen und isomeren Körpern.

Zur Erkennung irgend welcher Gesetzmässigkeiten zwischen homologen und isomeren Körpern sind Verbrennungswärmebestimmungen noch wenig geeignet, gerade hier müsste ihre relative Genauigkeit eine bei weitem grössere sein.

Nach den Favre u. Silbermann'schen Daten schwankt die Differenz der Verbrennungswärmen homologer Körper zwischen den Grenzen 143 Cal. und 162 Cal. Sie ist im Mittel nach Berthelot's Berechnung gleich circa 157 Cal. Selbst abgesehen von dem Unterschiede des physikalischen Zustandes der betreffenden Substanzen kann diese Zahl, wie J. Thomsen[2]) nachgewiesen und Berthelot wiederholt betont hat, keine genau constante sein. Jedoch ist anzunehmen, dass sie sich nicht innerhalb sehr weiter Grenzen bewegt. Meine wenigen hierauf bezüglichen Bestimmungen bestätigen diese Mittelzahl.

	Zusammensetzung.	Verbrennungswärme.	Differenz.
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	2175 Cal.	4.158 Cal.
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	2808	
Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	59	148
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	207	
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	354	147
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	811	158
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	969	

[1]) Verbrennungswärme der Buttersäure nach Favre u. Silbermann = + 1420 Cal., Ann. chim. phys. [3] **34**, 439 (1852).

[2]) Chem. Centralbl. 1869, 789.

Selbst eine hinreichende Genauigkeit dieser Zahlen vorausgesetzt, könnten dennoch vergleichende Untersuchungen nur dann zu chemischen Gesetzmässigkeiten führen, wenn man den durch die physikalische Aenderung der Substanzen bedingten Wärmeeffect von dem durch die chemische Affinitätsäusserung entstandenen zu trennen vermöchte.

Genau aus demselben Grunde kann eine Vergleichung der Verbrennungswärmen isomerer Körper für die theoretische Chemie verhältnissmässig wenig Nutzen schaffen. Sehen wir von den Kohlehydraten ab, so ergeben sich aus meinen Bestimmungen folgende Isomeriefälle:

	Schmelzpunkt.	Verbrennungswärme.	Bildungswärme.
Mannit	166°	760 Cal.	287 Cal.
Dulcit	185,5°	753	294
Salicylsäure	155—156°	759	106
Metaoxybenzoësäure	200°	754	111
Paraoxybenzoësäure	210°	750	115

Man erkennt, dass bei diesen Isomeren mit wachsendem Schmelzpunkt die Verbrennungswärme abnimmt, dagegen die Bildungswärme zunimmt. Die Differenzen sind jedoch äusserst gering. Sie liegen vollständig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Leicht möglich daher, dass diese Gesetzmässigkeit nicht der Wahrheit entspricht.

Als interessantes Ergebniss meiner Verbrennungswärmen ist noch anzuführen, dass die Bildung von Naphtalin und Anthracen aus den Elementen unter einer ziemlich bedeutenden Wärmeabsorption geschieht, dass also Naphtalin und Anthracen bei ihrer Verbrennung eine grössere Wärmemenge entwickeln, als wenn die Elemente, aus denen sie sich aufbauen, direct verbrannt würden. Dasselbe ist schon von dem Schwefelkohlenstoff bekannt, von dem Acetylen und Aethylen, ferner von dem Cyan, der Cyanwasserstoffsäure und von den Oxydationsproducten des Stickstoffs mit Ausnahme der Sal-

petersäure. Es beträgt die Wärmeabsorption bei der Bildung dieser Körper aus den Elementen:

CS_2	— 24,5	Cal.
$(CN)_2$	— 82	„
CNH	— 28	„
C_2H_4	— 8	„
C_2H_2	— 64	„
N_2O gasförmig	— 18,3	„
NO „	— 36,4	„
NO_2 „	— 16,8	„
N_2O_3 wässrige Lösung	— 36,5	„ [1])

Für Naphtalin und Anthracen erhielt ich:

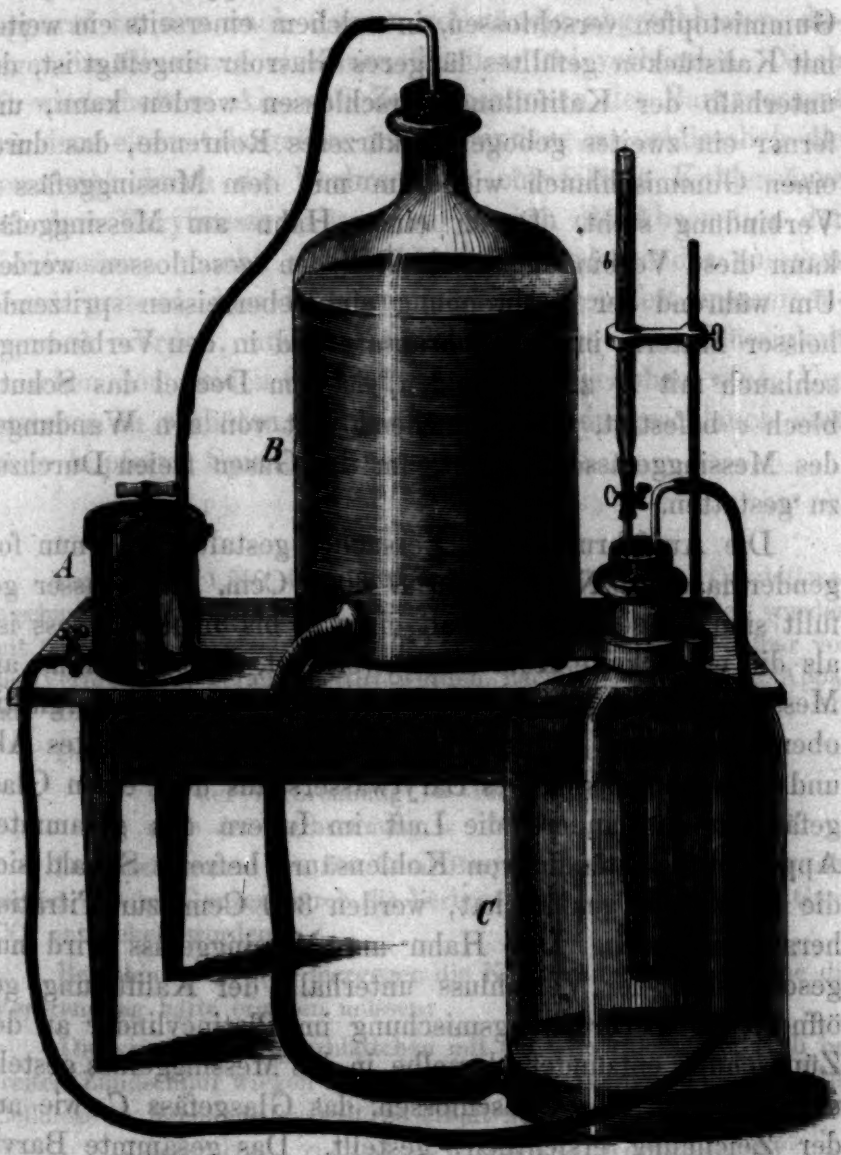
$C_{10}H_8$	— 42	Cal.
$C_{14}H_{10}$	—115	„

Bestätigung der Exactheit der Methode durch quantitative Bestimmung der durch die Verbrennung entwickelten Kohlensäure.

Der Einwand, den Voit gegenüber den Frankland'schen Zahlen machte, dass sie wenig Vertrauen verdienten, da nach der Frankland'schen Methode der sichere Nachweis einer vollständigen Verbrennung durchaus nicht gegeben sei, scheint auch hier berechtigt zu sein. Zwar spricht hiergegen schon die sonst unerklärliche Uebereinstimmung der Resultate; die absolute Gewissheit einer vollständigen Verbrennung konnte jedoch nur die quantitative Untersuchung der gebildeten Kohlensäure geben. Diese Bestimmung mit der Wärmebestimmung zu vereinigen, war nicht möglich. Der Zweck konnte nur dadurch erreicht werden, dass in einem zweiten Apparat, dem sogenannten Controlapparat, die betreffende Substanz unter genau denselben Verhältnissen wie im Calorimeter verbrannt, und die entwickelte Kohlensäure gemessen wurde. Das Princip dieser Bestimmungsmethode, von Prof. Stohmann angegeben, beruht darauf, dass die innerhalb einer halben Minute entwickelte Gasmenge

[1]) Für die Oxyde des Stickstoffs sind die von J. Thomsen (Ber. Berl. chem. Ges. 1879, 2062) kürzlich publicirten Bildungswärmen genommen worden.

von circa 6 Litern über Barytwasser aufgefangen und in diesem durch Titration mit vierfach oxalsaurem Kali bestimmt wird. Der hierzu construirte Apparat ist in untenstehender Figur abgebildet.



Das Gefäss *A*, aus Messing gegossen, mit luftdicht verschliessbarem Deckel enthält den durch federndes Blech am Boden festgehaltenen Platincylinder mit der Verbrennungs-

mischung. Am Deckel trägt es einen kurzen Rohransatz und steht so durch weite Gummischläuche mit den Glasgefässen *B* und *C* in Verbindung, welche die zur Absorption der entwickelten Kohlensäure nöthige Barytwassermenge enthalten. Das Gefäss *C* ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem einerseits ein weites, mit Kalistücken gefülltes längeres Glasrohr eingefügt ist, das unterhalb der Kalifüllung verschlossen werden kann, und ferner ein zweites gebogenes, kürzeres Rohrende, das durch einen Gummischlauch wiederum mit dem Messinggefäss in Verbindung steht. Durch einen Hahn am Messinggefäss kann diese Verbindung nach Belieben geschlossen werden. Um während der Verbrennung ein Ueberreissen spritzender heisser Materie in den Rohransatz und in den Verbindungsschlauch mit *B* zu vermeiden, ist am Deckel das Schutzblech *c* befestigt, das hinreichend weit von den Wandungen des Messinggefässes absteht, um den Gasen freien Durchzug zu gestatten.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermaassen. Nachdem in *B* 6000 Ccm. Barytwasser gefüllt sind, dessen Barytgehalt circa 2- bis 3mal so gross ist, als die entwickelte Kohlensäure verlangt, wird der Hahn am Messinggefäss, das noch ohne Verbrennungscylinder sorgfältig oben geschlossen ist, geöffnet, und durch wiederholtes Ab- und Zuströmenlassen des Barytwassers aus dem einen Glasgefäss in das andere die Luft im Innern des gesammten Apparates vollständig von Kohlensäure befreit. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, werden 300 Ccm. zur Titration herausgenommen. Der Hahn am Messinggefäss wird nun geschlossen, der Verschluss unterhalb der Kalifüllung geöffnet, die Verbrennungsmischung im Platincylinder an der Zündschnur entzündet, derselbe in das Messinggefäss gestellt und, nachdem dieses geschlossen, das Glasgefäss *C*, wie aus der Zeichnung ersichtlich, gestellt. Das gesammte Barytwasser ist vorher in *B* vereinigt worden. Die Verbrennungsgase können sich nun ohne jeden äusseren Druck entwickeln und sammeln sich in dem ersten Glasgefäss, an dessen Wänden schneeartig das dampfförmig mitgenommene Chlorkalium

absetzend, während die Flüssigkeit in der gleichen Zeit in das zweite Glasgefäss fliesst, die Luft vor sich her durch das Kalirohr in's Freie treibend. Nach beendeter Verbrennung wird die Verbindung zwischen dem Kalirohr und dem Glasgefäss geschlossen und der Hahn bei *A* geöffnet. Der Apparat ist nun nach Aussen vollständig abgeschlossen, dagegen in all seinen einzelnen Theilen frei verbunden. Nach oft wiederholtem Ab- und Zufliessenlassen des Barytwassers aus dem einen Glasgefäss in das andere ist schliesslich die gesammte durch die Verbrennung entwickelte Kohlensäure von dem Barytwasser absorbirt. Durch die Absorption der Kohlensäure macht sich bald ein so bedeutender äusserer Druck geltend, dass die Gummiverbindungen fest zusammengepresst werden, und die Communication der Flüssigkeit zwischen den beiden Glasgefässen fast aufgehoben wird. Um letzteres zu verhüten, ist in diesen Verbindungsschlauch eine weite kupferne Spirale eingezogen.

Versuch I.

Verbrannt: 1,250 Grm. Rohrzucker mit 15 Grm. Oxydationsmischung unter Zusatz von 2,5 Grm. Bimsstein. Die Flaschen wurden mit 6000 Ccm. Barytwasser gefüllt, wovon 300 Ccm. unmittelbar vor der Verbrennung herauspipettirt wurden, nachdem die Luft im Apparate vollständig kohlensäurefrei geworden war.

Das Sättigungsvermögen von 100 Ccm. Barytwasser war

vor der Verbrennung = 101,0 Mgrm. CO_2,
nach der Verbrennung = 66,8 „ „

Demnach waren von 100 Ccm. Barytwasser 34,2 Mgrm. CO_2 absorbirt und im Ganzen durch die Verbrennung 34,2 . 57 = 1,9494 Grm. CO_2 entwickelt worden.

Berechnet man nun hiergegen die Kohlensäuremenge, welche die Verbrennung hätte ergeben müssen:

Die vier Seidenpapierblättchen mit der vom chlorsauren Kali befreiten Zündschnur wiegen trocken 0,017 Grm. Werden diese als reine Cellulose in Rechnung gestellt, so erhält man für

	0,017 Grm.	Zündschnur u. Blättchen	0,027 Grm.	CO_2
und für	1,250 „	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1,930 „	„
		also im Ganzen	1,957 Grm.	CO_2.

Demnach sind 99,6 % von der berechneten Kohlensäure durch die Verbrennung entwickelt worden.

Versuch II.

Verbrannt: 1,060 Grm. Lactose-Anhydrid und 0,250 Grm. Rohrzucker mit 15 Grm. Oxydationsmischung unter Zusatz von 2 Grm. Bimsstein.

100 Ccm. Barytwasser entsprachen

vor dem Versuch = 103,6 Mgrm. CO_2,
nach dem Versuch = 69,2 „ „

Demnach waren von 100 Ccm. Barytwasser 34,4 Mgrm. CO_2 absorbirt und im Ganzen 34,4 . 57 = 1,9608 Grm. CO_2 durch die Verbrennung entwickelt worden.

Es entsprechen aber

1,060 Grm. $C_6H_{12}O_6$	=	1,5547 Grm. CO_2
0,250 „ $C_{12}H_{22}O_{11}$	=	0,3859 „ „
Zündschnur und Blättchen	=	0,0270 „ „
Summa		1,9676 Grm. CO_2

Es sind also 99,7 % von der berechneten CO_2-Menge durch die Verbrennung entwickelt worden.

Die Resultate beider Versuche stellen sich noch günstiger, wenn man erwägt, dass ein geringer Theil der Zündschnur ausserhalb des Apparates verbrennt.

In obigen beiden Versuchen ist dasselbe Gewichtsverhältniss von Sauerstoffbedarf zu Sauerstoffvorrath genommen worden, wie es sich aus den Rohrzuckerverbrennungen durch die Chlorkaliumbestimmung als günstigstes herausgestellt hat; es ist 1,404 Grm. Sauerstoffbedarf zu 5,213 Grm. Sauerstoffvorrath oder 1 : 3,7. Genau dasselbe Verhältniss ist bei allen Kohlehydratverbrennungsversuchen wenigstens je einmal angewendet worden. Eine Vergleichung dieser Verbrennungen mit den analogen mit ebenfalls normaler Zersetzung des chlorsauren Kalis, jedoch verändertem genannten Verhältniss zeigt eine ausgezeichnete Uebereinstimmung der Verbrennungswärmen oder wenigstens nur eine Differenz, welche nicht die Grenzen der Beobachtungsfehler übersteigt. Für die Kohlehydrate erwies sich genanntes Verhältniss nur wegen der grösseren Garantie brauchbarer Resultate als praktisch. Für die verschiedenen anderen Substanzen konnte das günstigste Verhältniss durch einige Vorversuche leicht gefunden werden.

Durch diese Kohlensäurebestimmungen ist nachgewiesen, dass unter den geeigneten Bedingungen die Substanzen durch die Verbrennung mit chlorsaurem Kali zu den höchsten

Oxydationsproducten übergeführt werden, und zwar an Substanzen nachgewiesen, welche sich vor allen anderen stickstofffreien organischen Körpern durch die Schwierigkeit ihrer Zerlegung in Wasser und Kohlensäure auszeichnen. Deshalb ist der Schluss berechtigt, dass eine trotz gleich günstiger Bedingungen unvollständige Verbrennung nur durch Herausschleudern unverbrannter Mischungspartikel aus dem Verbrennungscylinder entstanden sein kann. Die jedesmalige Chlorkaliumbestimmung nach einem Verbrennungsversuche muss also allein schon genügen, den Werth desselben anzuzeigen.

Alle bisherigen directen Bestimmungsmethoden von Verbrennungswärmen beruhen auf dem Princip, dass die Substanz mit zugeführtem freien Sauerstoff verbrannt wird. Sie haben gegenüber der hier angewendeten Methode den Vorzug, dass bei jeder einzelnen Verbrennung die Menge der gebildeten Kohlensäure und des Wassers bestimmt werden kann, und somit eine Controle für den Versuch gegeben ist. Andererseits ist aber damit der Uebelstand verknüpft, dass manche Substanzen bei dieser Behandlung nicht geradeauf in Kohlensäure und Wasser zerfallen, sondern gasige und dampfförmige Zersetzungsproducte von unbekannter Zusammensetzung liefern, und dass ausserdem im Verbrennungsraume ein Rückstand bleibt, der eine theilweise Umwandlung erfahren hat.

Um diesen beiden Umständen Rechnung zu tragen, hat man die Verbrennungsgase, nachdem das gebildete Wasser und die Kohlensäure in entsprechenden Absorptionsapparaten verdichtet sind, durch ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Rohr getrieben, um hier die Verbrennung zu beenden, hat dann für die bei dieser nachträglichen Verbrennung entstandene Kohlensäure und das Wasser die dem freien Kohlenstoff und dem freien Wasserstoff entsprechende Wärme zu der im Calorimeter beobachteten hinzuaddirt und schliesslich die erhaltene Wärme auf die Substanzmenge bezogen, welche sich nach Abzug des zurückgewogenen Rückstandes ergiebt.

Diese Methode, die neuerdings auch von F. Fischer[1]) adoptirt ist, besitzt aber verschiedene Fehler. Zunächst werden die in den Verbrennungsproducten enthaltenen dampfförmigen Zersetzungsproducte, soweit sie nicht schon im Calorimeter condensirt sind, zum grossen Theil von der Kalilauge des ersten Absorptionsapparates zurückgehalten. Ein weiterer Fehler liegt darin, dass der in den gasigen Producten enthaltene Kohlenstoff und Wasserstoff so in Rechnung gestellt wird, wie wenn er in freiem Zustande verbrannt wäre, was aber durchaus unzulässig ist, da die Verbrennungswärme des gebundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs bestimmt werden soll.

Zur Charakterisirung der Stohmann'schen Verbrennungsmethode möge auf zwei Punkte nur hingewiesen sein. In Folge der kurzen Versuchsdauer kann die Correction für die strahlende Wärme auf eine sehr geringe Grösse beschränkt werden. Da die Verbrennung selbst nur $^3/_4$ Minuten dauert, wirkt die im Verlauf derselben entwickelte intensive Hitze auf die noch intacte Substanz ein, wodurch bei geeignetem Ueberschuss an Sauerstoffvorrath auch die schwerst verbrennlichen Körper ohne den geringsten Rückstand in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt werden.

Zum Schlusse möchte ich auch an dieser Stelle den Herren meinen Dank aussprechen, welche mir durch Ueberlassen reiner Präparate vorstehende Untersuchungen wesentlich erleichtert haben, insbesondere Herrn Prof. Soxhlet und Herrn Prof. Märker. Tiefgefühlten Dank schulde ich besonders meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Stohmann, für die gütige Unterstützung, welche er mir in Rath und That fortwährend bewiesen hat.

[1]) Dingler's Journ. 234, 390.

Chemische Affinitätsbestimmungen;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

Zweite Abhandlung.

Nahezu gleichzeitig mit meiner ersten[1]) unter obenstehendem Titel veröffentlichten Abhandlung erschien eine Arbeit von A. Horstmann[2]), deren Ergebnisse die Anwendbarkeit der Methode der Wechselwirkung fester und flüssiger Körper auf die Probleme der Verwandtschaftslehre in einem weit weniger günstigen Licht erscheinen lassen, als ich sie sehen und darstellen zu dürfen glaubte. Ich habe im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen keinen Grund gefunden, von meiner Auffassung zurückzukommen, — es giebt eben in jeder Methode schwierige und einfache Fälle — finde aber durch Horstmann's Arbeit einen erwünschten Anlass, eine Reihe gelegentlicher Beobachtungen zusammenzustellen, welche in ihrer Gesammtheit mehrere der bei den fraglichen Vorgängen auftretenden Erscheinungen aufklären und erläutern.

Vor allen Dingen ist die Frage zu beantworten, ob bei der Wechselwirkung fester und flüssiger Körper sich ein wirklicher, d. h. bleibender Gleichgewichtszustand erzielen lässt. Nach Horstmann's Versuchen ist dies wenig wahrscheinlich oder erfordert jedenfalls eine lange Zeit, und auch meine Versuche mit Schwefelzink (a. a. O.) lassen manchen Zweifeln Raum. Es liegt dies daran, dass sowohl der kohlensaure Kalk wie das Schwefelzink je nach ihrer Entstehungsweise sehr verschiedene physikalische Beschaffenheit zeigen, die unter den hier in Frage kommenden Versuchsbedingungen eine Verschiedenheit des chemischen Verhaltens zur

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 468 (1879). **Nachträgliche Berichtigung:** In dieser ersten Abhandlung ist S. 472, Z. 18 von oben eine ganze Zeile ausgelassen worden. Es muss daselbst heissen: proportional den Verwandtschaften, welche dabei befriedigt, und umgekehrt proportional denen, welche dabei getrennt werden.

[2]) Verh. d. Naturhist.-Med. Vereins zu Heidelberg. N. S. II, S. 247.

Folge hat. Ein Material, das ein verhältnissmässig einfaches Verhalten zeigt, hat sich mir nun inzwischen im oxalsauren Kalk dargeboten.

Freie Säuren lösen je nach ihrer Natur und Verdünnung grössere oder geringere Mengen von oxalsaurem Kalk, welche leicht durch Titriren mit übermangansaurem Kali bestimmt werden können. Da es sich hierbei stets um sehr geringe Mengen handelt, benutzte ich eine verdünnte Lösung ($^1/_{100}$ normal), welche im Liter 0,316 Grm. übermangansaures Kali enthält und von der 1 Ccm. 0,63 Mgrm. $H_2C_2O_4 + 2aq$ entspricht. Benutzt man beim Titriren etwas tiefe und recht weisse Porzellanschalen, so lässt sich trotz der grossen Verdünnung der Chamäleonlösung der durch 0,03 bis 0,05 Ccm. in 50 Ccm. Flüssigkeit hervorgebrachte zarte Rosaton noch gut erkennen.

Um zu jeder Zeit von der durch aufgeschlämmtes Kalkoxalat getrübten Flüssigkeit klare Proben nehmen zu können, benutze ich eine Vorrichtung, die eine bequeme Modification der in meiner ersten Abhandlung beschriebenen ist. Das daselbst angegebene Filter aus Papier zwischen Musselin kommt auf einen kleinen, 6—8 Mm. im Durchmesser haltenden umgekehrten Trichter, dessen dünnes, etwa 120 Mm. langes Rohr locker durch ein zweites kurzes Rohr mit seitlich angeschmolzenem Ansatz geführt und am oberen Ende des letzteren durch einen übergestreiften Gummischlauch mit demselben luftdicht verbunden ist. Die Vorrichtung wird mittelst eines Gummistopfens auf die Flasche gesetzt, welche das zu untersuchende Gemenge enthält und zur Erhaltung constanter Temperatur in einem Wasserbade steht. Durch den seitlichen Ansatz des kurzen Rohres tritt comprimirte Luft in die Flasche; die Flüssigkeit filtrirt in den umgekehrten Trichter und wird am oberen Ende desselben von einer Pipette aufgenommen, welche durch ein Stückchen Gummischlauch mit dem Trichterrohr verbunden ist.

Zur Zusammendrückung der Luft dient ein Gummiball mit seitlicher Oeffnung, wie ihn Mohr (Titrirmethode 5. Aufl. S. 25) beschreibt. Um nicht mehrmals nachpumpen zu müssen, schalte ich eine leere Flasche von $^1/_2$ Liter ein, die

ein kleines Quecksilbermanometer zur Messung des Druckes trägt. Ein Quetschhahn gestattet den Druck dauernd wirken zu lassen oder nach Bedürfniss plötzlich aufzuheben. Die unten stehende Abbildung zeigt die ganze Vorrichtung.

Der oxalsaure Kalk, mit dem ich meine Versuche anstellte, war aus Kalkhydrat und Oxalsäure dargestellt und bei 100° getrocknet worden. Er zeigte die Zusammensetzung: $CaC_2O_4 + H_2O$, denn ich erhielt durch Glühen über dem Gebläse

aus 0,5920 Grm. Substanz 0,2278 Grm. CaO = 38,48 %,

während die Formel 38,36 % verlangt.

Dieselbe Zusammensetzung ergab ein Präparat, welches ebenso hergestellt, aber nur an der Luft getrocknet war. Es wurden erhalten:

aus 0,8920 Grm. Substanz 0,3452 Grm. CaO = 38,72 %.

Auch der Niederschlag, den man beim Vermischen mässig concentrirter warmer Lösungen von Chlorcalcium und oxalsaurem Ammon erhält, zeigt dieselben Verhältnisse. Es gaben 0,6865 Grm. Subst. (lufttrocken) 0,2640 Grm. CaO = 38,45 %.

Bringt man irgend eines dieser Präparate mit einer Säure zusammen, so löst sich ein bestimmter Antheil auf; ein Einfluss der Darstellungsweise lässt sich nicht bemerken. So löste beispielsweise bei 20° Salzsäure von der Stärke HCl (2) (ein Aequivalent = 36,46 Grm. auf zwei Liter) von den drei beschriebenen Präparaten der Reihe nach

7,21 %, 7,25 %, 7,22 %

der der vorhandenen Salzsäure äquivalenten Menge auf.

Diese Menge bleibt unverändert, wie lange man auch das Gemisch von Salzsäure und oxalsaurem Kalk stehen lassen mag, vorausgesetzt, dass die Temperatur sich nicht ändert. Auch hat das Quantum des oxalsauren Kalks, wenn dieser überhaupt nur im Ueberschuss

vorhanden ist, nicht den mindesten Einfluss auf den gelösten Antheil. Was schliesslich die Zeit betrifft, innerhalb welcher sich dies Gleichgewicht herstellt, so ist sie kaum angebbar. Bringt man den oxalsauren Kalk in die Säure, schüttelt einige Male um und filtrirt sofort, so findet man meist, dass sich das Gleichgewicht schon hergestellt hat. Es ist dies eine specielle Eigenschaft des oxalsauren Kalks, die er keineswegs mit anderen unlöslichen Salzen theilt. Chromsaurer Baryt z. B. beansprucht Wochen bis Monate, bevor er sich mit überstehenden Säuren in's Gleichgewicht setzt.

Ist somit die erste Frage, ob ein dauernder Gleichgewichtszustand erreichbar sei, in bejahendem Sinne entschieden, so erhebt sich sofort die zweite, ob dieses Gleichgewicht unabhängig von der ursprünglichen Anordnung der Stoffe sei. Auch diese Frage kann ich auf Grundlage der nachfolgenden Versuche bejahen.

Zur experimentellen Entscheidung der Frage habe ich das Verhältniss gleicher Aequivalente von Kalk, Salzsäure und Oxalsäure gewählt. Man kann entweder den Kalk an die Oxalsäure binden und den oxalsauren Kalk mit Salzsäure zusammenbringen, oder man versetzt Chlorcalciumlösung mit Oxalsäure. Der erste Fall ist bereits besprochen. Da es nicht auf die überschüssige Menge des oxalsauren Kalks ankommt, hat man einfach eine genügende Menge desselben mit Salzsäure von bestimmter Stärke zusammenzubringen und die gelöste Oxalsäure zu titriren.

Der umgekehrte Fall ist schwerer zu realisiren. Da nur etwa 7 % der Oxalsäure in Lösung bleiben und 93 % in Verbindung mit der äquivalenten Kalkmenge in den Niederschlag gehen, so häufen sich die Versuchsfehler mit mehr als zehnfachem Einfluss auf das Resultat, die gelöst bleibende Oxalsäuremenge. Um daher die Lösungen des $CaCl_2$ und der Oxalsäure vollkommen äquivalent zu machen, misst man mit derselben Pipette von den in möglichst nahe Uebereinstimmung gebrachten Lösungen gleiche Mengen ab, fällt mit Ammoniak und sucht im Filtrat nach Oxalsäure und Kalk. Man richtet sich am besten so ein, dass die Oxalsäure in schwachem Ueberschuss ist, der sich mit Chamäleonlösung

leicht sehr scharf bestimmen lässt; nach dieser Bestimmung werden schliesslich die Lösungen vollkommen äquivalent gemacht.

Stellt man den Versuch an, so findet man, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, viel mehr Oxalsäure in der Lösung, als beim umgekehrten Versuch. Lässt man das Gemenge unter zeitweiligem Umschütteln stehen, so nimmt die gelöste Oxalsäure langsam und stetig ab; nach 4 bis 6 Wochen wird endlich ein weiterhin unveränderlicher Gleichgewichtszustand erreicht, der mit dem auf dem umgekehrten Wege erzielten identisch ist.

So ergab beispielsweise ein Gemisch aus Oxalsäure (1 Aeq. im Liter) und Chlorcalcium (55,46 Grm. im Liter) nach 6 Wochen einen Gehalt von 7,25 % der ursprünglichen Oxalsäure in der Lösung, während aus oxalsaurem Kalk und Salzsäure im Mittel 7,23 % erhalten worden waren. Der analoge Versuch mit salpetersaurem Kalk und Oxalsäure gab 7,72 %, während oxalsaurer Kalk und Salpetersäure 7,68 % gegeben hatten.

Ganz denselben Gleichgewichtszustand erhält man, wenn man, von oxalsaurem Kalk und Salzsäure ausgehend, mehr oxalsauren Kalk in Lösung gebracht hat, als der Temperatur entspricht. Dies gelingt auf zwei Wegen.

Erwärmt man das Gemenge von Salzsäure und Kalkoxalat auf eine höhere Temperatur, so löst sich das letztere weit reichlicher auf; nach dem Abkühlen bleibt die Lösung noch längere Zeit übersättigt, wenn auch eine genügende Menge überschüssigen Kalkoxalats zugegen ist. Nach 3 bis 4 Tagen ist indessen dasselbe Gleichgewicht, wie vor der Erhitzung, wiederum eingetreten und bleibt von da ab unverändert.

Ebenso löst sich ein Ueberschuss von oxalsaurem Kalk, wenn man das Salz vorher entwässert hatte, was erst bei einer Temperatur von etwa 200° gelingt. Bringt man ein solches Präparat in Salzsäure von der oben angegebenen Stärke und filtrirt möglichst schnell, so findet man statt 7,2 % bis zu 9 % Oxalsäure. Nach 24 Stunden ist indessen wieder der normale Gehalt von 7,2 % eingetreten und ändert

sich nicht weiter. Das überschüssige wasserfreie Kalkoxalat hat dann ein Atom Wasser aufgenommen, denn das ausgewaschene Pulver ergab auf

0,8265 Grm. Substanz 0,3168 Grm. CaO = 38,32 %.

Man erhält somit bei sehr verschiedenen Versuchsbedingungen doch schliesslich immer denselben Gleichgewichtszustand. Dieser constante Zustand ist aber an den constanten Wassergehalt des Kalkoxalats geknüpft. Ich erwähnte vorher schon, dass das wasserfreie Salz sich reichlicher in Salzsäure löst, als das mit 1 Aeq. Wasser verbundene. Es erinnert diese Thatsache an die analoge, dass man übersättigte Lösungen von Glaubersalz durch Eintragen kleiner Mengen wasserfreien schwefelsauren Natrons in Wasser erzeugen kann. Auch die Lösung des wasserfreien Kalkoxalats in Salzsäure kann als übersättigt in Bezug auf $CaC_2O_4 + aq$ betrachtet werden, denn filtrirt man dieselbe und schüttelt sie mit $CaC_2O_4 + aq$ im Ueberschuss, so findet man schon nach kurzer Zeit den normalen Gehalt von 7,2 % Oxalsäure.

Auf dieselbe Weise lässt sich in kurzer Zeit der stark übersättigten Lösung, die man aus $CaCl_2$ und Oxalsäure erhält, der Ueberschuss des gelösten oxalsauren Kalks entziehen; man muss nur darauf Acht geben, dass man nichts vom erst entstandenen Niederschlag in der Flüssigkeit behält.

Ich habe schon oben erwähnt, dass das chemische Gleichgewicht des Gemenges von $CaCl_2$ und Oxalsäure sich sehr langsam herstellt. Durch Erwärmen oder mittelst entwässerten Kalkoxalats übersättigte Lösungen gleichen sich sehr viel schneller aus; sie brauchen kaum so viel Tage, als jene Combination Wochen braucht. Filtrirt man zu einer Zeit, wo das Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist, den aus Chlorcalcium und Oxalsäure erhaltenen Niederschlag ab und übergiesst ihn mit Salzsäure, so wird nicht die normale Menge, die dem bleibenden Gleichgewichtszustande entspricht, aufgelöst, sondern mehr, und zwar nahezu dieselbe Menge, die sich in der überstehenden klaren Flüssigkeit des Versuchs vorfindet. So zeigte 6 Stunden nach der Mischung von Chlorcalciumlösung und Oxalsäure die klare Flüssigkeit

einen Gehalt von 11,25 % der Oxalsäuremenge. Der Niederschlag, filtrirt und mit Salzsäure übergossen, ergab 11,10 % gelöster Oxalsäure. Wir haben es hier also nicht mit einer übersättigten Lösung zu thun, sondern der unter diesen Umständen erhaltene Niederschlag von oxalsaurem Kalk besitzt eine grössere Löslichkeit. Untersucht man nun diesen Niederschlag, so ergiebt sich, dass er eine andere Zusammensetzung hat, als der gewöhnliche oxalsaure Kalk.

Es wurden äquivalente Mengen Chlorcalcium und Oxalsäure zusammengegossen; der Niederschlag wurde nach einigen Minuten abfiltrirt, kalt ausgewaschen, was sehr schnell anging, und lufttrocken analysirt. Es ergab

0,5731 Grm. Substanz 0,1855 Grm. CaO = 32,37 %.

Nun enthält

$CaC_2O_4 + H_2O$	38,36 % CaO
$CaC_2O_4 + 2H_2O$	34,15 „ „
$CaC_2O_4 + 3H_2O$	30,78 „ „

Die Substanz zeigt also zwischen 2 und 3 Aeq. Wasser und ist vermuthlich ein Gemenge von $CaC_2O_4 + 3H_2O$ und von $CaC_2O_4 + H_2O$.

Untersucht man den Niederschlag, wenn in der überstehenden Flüssigkeit nur noch die normale Menge von 7,2 % Oxalsäure vorhanden ist, also etwa 6 Wochen nach der Fällung, so findet man seine Zusammensetzung $CaC_2O_4 + H_2O$. Es gaben, lufttrocken analysirt:

0,3768 Grm. Substanz 0,1470 Grm. CaO = 38.10 %.

Es tritt hier der merkwürdige Fall ein, dass ein fester Körper in Berührung mit viel Wasser doch noch Wasser verliert, welches er beim Trocknen an der Luft nicht abgiebt. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar in der grösseren Löslichkeit der wasserreicheren Verbindung in Salzsäure. Es ist ein allgemeines Gesetz, dass sich unter gegebenen Umständen schliesslich stets die stabilste aller möglichen Verbindungen herstellt. Das ist in diesem Falle $CaC_2O_4 + H_2O$, denn sowohl das wasserfreie wie das wasserreichere Oxalat ist löslicher in Salzsäure; sie wandeln sich also in Berührung mit derselben beide in die stabilste Modification, in $CaC_2O_4 + H_2O$ um. Ich muss dazu bemerken,

dass ich nicht umhin kann, dies Verhalten, dass das wasserfreie Oxalat ebenso wie das mit 3 Atomen Wasser in Salzsäure löslicher ist, als das mit einem Atom Wasser, sehr auffallend zu finden.

Erscheinungen, welche den eben geschilderten sehr ähnlich sind, beobachtet man am oxalsauren Zinkoxyd. Ich erhielt dasselbe aus Zinkoxyd und Oxalsäure als unkrystallinisch erscheinendes Pulver mit zwei Atomen Wasser.

Es gaben, bei 100° getrocknet, 1,0105 Grm. Substanz 0,4346 Grm. $ZnO = 43{,}00\,\%$, während die Formel $ZnC_2O_4 + 2H_2O$ 42,84 % verlangt.

Auch mit diesem Präparat zeigt sich ein von der Zeit unabhängiges Gleichgewicht bei der Einwirkung freier Säuren, welches das gleiche ist, von welcher Seite man sich demselben auch nähern mag. Dagegen sind die Erscheinungen bei der Wirkung der Oxalsäure auf Chlorzink einfacher. Vermischt man äquivalente Lösungen beider Stoffe, so bleibt die Mischung zunächst klar und beginnt sich erst nach einigen Minuten durch Ausscheidung von oxalsaurem Zink zu trüben. Das Gleichgewicht stellt sich viel langsamer her, als beim Kalk. Es liegt dies aber nicht an der anfänglichen Bildung eines anderen Hydrats, welches sich allmählich umwandelt, sondern nur an der grösseren Trägheit, mit welcher alle Reactionen am oxalsauren Zink vor sich gehen. Dem entsprechend zeigt das Gemenge von $CaCl_2$ und Oxalsäure in den ersten Stunden eine rapide Abnahme der Oxalsäure bis auf etwa 12 % (die Löslichkeit des Hydrats mit $3H_2O$) und darauf eine sehr langsame bis auf 7,2 %, während das Gemenge von $ZnCl_2$ und Oxalsäure noch nach 24 Stunden 22 Proc. der Oxalsäuremenge in der Lösung enthält. Der schliessliche Gleichgewichtszustand ist bei 6,3 %. Der Niederschlag, welcher sich unter diesen Umständen bildet, ist $ZnC_2O_4 + 2H_2O$, denn es gaben, lufttrocken analysirt:

1,2556 Grm. Substanz 0,5326 Grm. $ZnO = 42{,}40\,\%$.

Die etwas gering gefundene ZnO-Menge entspricht einer kleinen Quantität von hygroskopischem Wasser, denn ich analysirte den Niederschlag, nachdem er soeben lufttrocken geworden schien, um ihn nicht einer etwaigen Verwitterung auszusetzen.

Bringt man den Niederschlag noch feucht mit Salzsäure zusammen, so löst sich von demselben auch nicht mehr, als von dem anderen Präparat, wodurch eine indirecte Bestätigung der oben für das Verhalten des oxalsauren Kalks gegebenen Erklärung gewonnen wird.

Dagegen zeigt sich eine vollkommene Analogie mit dem oxalsauren Kalk in dem Verhalten des wasserfreien Zinkoxalats. Mein Präparat verlor bei 180° 18 % Wasser, während die Theorie 19,05 % verlangt, und löste sich nun in Salzsäure reichlicher auf, als vorher. Die Lösung kam in etwa einer Woche auf das gewohnte Gleichgewicht zurück.

Noch langsamer, als das oxalsaure Zink, setzt sich der chromsaure Baryt mit überstehenden Flüssigkeiten in's Gleichgewicht. Mischt man äquivalente Mengen Chromsäure und Chlorbarium, so erscheint gleichfalls erst nach einiger Zeit ein Niederschlag von chromsaurem Baryt, der sich langsam und stetig vermehrt, bis er sein bestimmtes Maximum erreicht hat. Hierbei haben sich mir einige auffallende Erscheinungen gezeigt.

Bringt man nämlich äquivalente Mengen von Chromsäure und Chlorbarium in verschieden verdünnten Lösungen zusammen, so erfolgt die Herstellung des Gleichgewichts in den verdünnteren Lösungen schneller, als in den concentrirteren. Die nachfolgende Tabelle belegt das Gesagte. Die Verdünnungen gelten für 1 Gramm-Atom. Die Zahlen sind die Procente der gesammten Chromsäuremenge, welche noch in der Lösung vorhanden sind:

$$BaCl_2 + CrO_3.$$

Zeit.	4 Liter.	8 Liter.	16 Liter.	32 Liter.
1 Stunde	90,3	80,1	74,0	74,0
3 Stunden	74,0	61,2	57,2	59,0
6 „	62,9	48,3	44,6	49,1
9 „	55,1	39,8	37,4	41,3
24 „	39,4	28,1	28,2	31,8
48 „	30,6	24,8	26,4	29,4
72 „	27,2	24,3	25,6	28,4
96 „	25,6	24,2	25,6	28,4
168 „	24,8	24,2	25,7	28,3

Die Stellen, an denen der Chromsäuregehalt constant wird, sind bezeichnet. Die grössere Geschwindigkeit des Ausgleiches bei verdünnteren Lösungen tritt besonders in den ersten Stunden hervor. Die grösseren Zahlen der letzten Columne rühren daher, dass das Gleichgewicht hier schon bei einem höheren Gehalt an Chromsäure erreicht wird. Ein Erklärungsversuch dieses unerwarteten Verhaltens wäre verfrüht. Noch seltsamere Thatsachen zeigen sich, wenn man den analogen Versuch mit salpetersaurem Baryt anstellt. Da die Salpetersäure nahezu die gleiche Affinität hat, wie die Salzsäure, so löst sie nahezu eine gleiche Menge chromsauren Baryt. Es liesse sich also von vornherein annehmen, dass auch die Zeitdauer der Ausscheidung des $BaCrO_4$ aus Lösungen von BaN_2O_6 und CrO_3 nahezu die gleiche sein wird. Statt dessen erfolgt sie ausserordentlich viel langsamer. Die concentrirteste Lösung von 4 Litern ist z. B. beim $BaCl_2$ innerhalb 3 Stunden auf 74 % gekommen. Die entsprechende Mischung von BaN_2O_6 und CrO_3 braucht dazu nicht weniger als 5 Tage, also die 40fache Zeit. Ich gebe keine Tabelle, weil die Beobachtungen, die ich angestellt habe, wegen der wechselnden Temperatur des Laboratoriums keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, erwähne aber noch, dass auch beim salpetersauren Baryt die verdünnten Lösungen sich schneller dem Gleichgewicht nähern. Nach 5 Tagen, wo die Lösung von 4 Litern auf 74 % gelangt war, enthielt die Lösung von 8 Litern 52 %, die von 16 Litern 42 % und die von 32 Litern gleichfalls 42 % der Chromsäure.

Man sieht hieraus, wie gewagt die Benutzung der Geschwindigkeit der Reactionen zur Bestimmung der Affinität ist. Allerdings wird diese die Geschwindigkeit des Vorganges beeinflussen, aber sie ist nur ein Factor unter vielen, die uns unbekannt sind, und deren Gleichheit von Versuch zu Versuch zu controliren uns daher unmöglich ist.

Dorpat, Mai 1880.

Ueber Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen;

von

Ernst von Meyer.

Erste Abhandlung.

Das von Kolbe und Frankland[1]) vor 33 Jahren entdeckte Kyanäthin, die aus dem Cyanäthyl durch Einwirkung von Kalium oder Natrium hervorgehende, demselben polymere Base ist seitdem keiner weiteren Untersuchung unterworfen worden. Auch über das homologe, aus dem Cyanmethyl entstehende Kyanmethin hat eine spätere Arbeit von Bayer[2]) nur wenig mehr Licht verbreitet; zwar sind Salze der letzteren Base, sowie Additions-, auch einfache Substitutionsprodukte derselben beschrieben, doch ist das chemische Verhalten des Kyanmethins, wie auch das des Kyanäthins nicht erforscht worden. Ueber den Verlauf der bemerkenswerthen Bildungsweise beider Basen geben die genannten Arbeiten keinen Aufschluss.

Die Versuche, über welche im Folgenden berichtet wird, sind aus dem Wunsche hervorgegangen, durch Aufklärung des Bildungsprocesses von dem Kyanäthin, sowie durch Umwandlungen desselben, Anhaltspunkte zu gewinnen, welche die Lösung der Frage nach der chemischen Constitution dieser interessanten Verbindung näher rücken.

Dies Problem hat gerade für die polymeren Cyanverbindungen einen besonderen Reiz. Zwar kennt man seit langer Zeit die Fähigkeit mancher cyanhaltiger Körper, unter gewissen Bedingungen durch Verdreifachung ihres Moleküls in Polymere überzugehen, doch entbehren wir, auch in den einfachsten Fällen, der Erklärung solcher Umwandlungen. Die jetzt beliebten symbolischen Ausdrücke der chemischen Constitution derartiger Verbindungen sind unzulänglich und gänzlich unerwiesen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **65**, 269 ff.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **2**, 319 und **4**, 176.

Aus dem indifferenten Cyanäthyl, C_2H_5CN, geht durch Polymerisirung eine starke einsäurige Base, das Kyanäthin, $C_9H_{15}N_3$, hervor. Die Fähigkeit des letzteren, ein Molekül einbasischer Säuren zu binden, weist nachdrücklich darauf hin, dass die in demselben enthaltenen drei Stickstoffatome nicht gleichartige Functionen ausüben, dass bestimmt eins derselben eine andere Rolle spielt, als die beiden anderen. — Durch möglichst einfache Umwandlungen, denen das Kyanäthin zu unterwerfen ist, sowie durch das Studium der näheren Umstände seiner Entstehung konnten vielleicht einige Aufschlüsse über die Frage nach den Functionen der Stickstoffatome im Kyanäthin gewonnen werden.

Darstellung des Kyanäthins.

Das von Kolbe und Frankland angewandte Verfahren der Darstellung von Kyanäthin, welches nur sehr geringe Ausbeute liefert, ist in nachstehender Weise modificirt worden. In eine mit Rückflusskühler verbundene und mit trockner Kohlensäure gefüllte Retorte bringt man blankes Natrium in ziemlich grossen Stücken. Das obere Ende des Kühlers ist luftdicht mit einer abwärts gebogenen Glasröhre verbunden, welche in Quecksilber etwa 150 Mm. tief eintaucht. Durch einen Hahntrichter lässt man das absolut trockne Cyanäthyl zu dem Natrium fliessen, im Ganzen etwa 8 (bis 9) Gew.-Theile des ersteren auf 1 Thl. des letzteren. Zuerst bringt man etwa nur $^1/_3$ des Cyanäthyls hinzu; bei mittlerer Temperatur vergehen 5—10 Minuten, bevor die von stürmischer Gasentwicklung begleitete Reaction beginnt; tritt diese sofort ein, so ist eine, wenn auch geringe, Menge Feuchtigkeit die Ursache. Steigt mit dem Aufhören der Gasentwicklung das Quecksilber zurück, so lässt man eine neue Portion Cyanäthyl zufliessen und verfährt ebenso mit dem Reste. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Oelbade möglichst so lange, als noch Natrium auf der Oberfläche zu bemerken ist. Sodann wird das nicht in Reaction getretene Cyanäthyl abdestillirt; hierbei steigert man die Temperatur so, dass zuletzt Kyanäthin zu sublimiren beginnt. Bei gut

verlaufender Operation tritt die 6- (bis 7-)fache Menge Cyanäthyl (Na = 1) in Wirkung; man nimmt zweckmässig 25—30 Grm. Natrium in Arbeit. — Das gelb gefärbte Produkt wird nach dem Zerschlagen der Retorte zerkleinert und in viel Wasser eingetragen, das grösstentheils ungelöste Kyanäthin abfiltrirt, ausgewaschen und auf unglasirten Thonplatten getrocknet. Aus den Mutterlaugen gewinnt man durch Eindampfen noch ziemlich reichliche Mengen eines unreinen Kyanäthins. Die Gesammtausbeute an rohem Kyanäthin schwankt zwischen 55 und 65 pCt. des in Reaction getretenen Cyanäthyls. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol erhält man das für die meisten Zwecke genügend reine Kyanäthin in prachtvollen Krystallgruppen von monoklinem Habitus; durch Verwerthung der Mutterlaugen gelingt es, die Ausbeute an reinem Kyanäthin bis zu 50 pCt. (des verbrauchten Cyanäthyls) zu steigern. Kolbe und Frankland geben an, nur wenige Procente erhalten zu haben.

Wesentliche Momente für den günstigen Verlauf der obigen Reaction sind Trockenheit aller Materialien und der während des Processes waltende Druck, wie mehrere Versuche gezeigt haben.

Der gesammte Process der Umwandlung des Cyanäthyls in Kyanäthin und andere Produkte ist trotz zahlreicher quantitativer Versuche noch keineswegs aufgeklärt. Die Details dieser Versuche will ich erst dann mittheilen, wenn es mir, wie zu hoffen, durch fortgesetztes Studium der Reaction gelungen sein wird, letztere in ihren Einzelnheiten erkannt zu haben. Jedoch mögen einige, bisher festgestellte Resultate hier Platz finden.

Das Gas, welches in Folge der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl in Freiheit gesetzt wird, hat die Zusammensetzung des Aethylwasserstoffs, wie schon Kolbe und Frankland ermittelt haben; ihre Angabe ist von mir völlig bestätigt worden. Weitere Beobachtungen über den Antheil, welchen das Natrium an der Reaction nimmt, führten zu der Frage, ob nicht das Gas ein Gemenge gleicher Volume Diäthyl und Wasserstoff ($C_4H_{10} + H_2$) sei; die eudiometrische

Analyse liefert für ein solches Gemisch dieselben Zahlen, wie für Aethylwasserstoff, C_2H_6. Eine Analyse des unter Druck durch ein Gypsdiaphragma diffundirten Gases liess erkennen, dass letzteres einheitlich, also Aethylwasserstoff, war.

Sehr bemerkenswerth ist die Art, wie das Natrium sich an der Reaction betheiligt. Bei mehreren quantitativen Versuchen wurde die Menge des in dem Produkte enthaltenen Cyannatriums ermittelt. In jedem Falle zeigte es sich, dass nur ein Drittheil des angewandten Natriums sich der äquivalenten Menge Cyan bemächtigt. Die in Freiheit gesetzte Gasmenge entspricht dieser Quantität des Natriums (derart, dass auf 1 Atom Natrium 1 Mol. C_2H_6 entwickelt wird). Wie wirken die anderen $^2/_3$ des Natriums? Man muss annehmen, dass letzteres in einem Theile des Cyanäthyls Wasserstoff substituirt unter Bildung von Cyan-Natriumäthyl, C_2H_4NaCN, vielleicht auch Cyan-Dinatriumäthyl. Der hierbei frei werdende Wasserstoff verwandelt einmal das nascirende Aethyl in Aethylwasserstoff, sodann scheint derselbe secundäre Reactionen einzuleiten, wie die während des Processes reichliche Bildung von Ammoniak erkennen lässt. Folgende Gleichungen geben ein Bild von dem Hauptprocess:

$$Na + C_2H_5CN = NaCN + C_2H_5$$
$$Na + C_2H_5CN = C_2H_4NaCN + H$$
$$C_2H_5 + H = C_2H_6.$$

Dass die Annahme der Entstehung von Cyan-Natriumäthyl nicht hypothetisch ist, ergiebt sich aus dem Verhalten des Produktes der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl. Wird dasselbe mit Wasser behandelt, so verschwindet die gelbe Farbe sofort; in Lösung, welche sich unter merklicher Wärmeentwicklung vollzieht, gehen Cyannatrium, Natronhydrat, Cyanäthyl und ein Theil des Kyanäthins. Zugleich tritt starker Geruch nach Ammoniak auf und es findet sich, namentlich nach mässigem Erwärmen der Lösung darin reichlich propionsaures Natron, welches zum Theil direct aus dem noch nicht isolirten Cyan-Natriumäthyl, zum Theil aus dem Cyanäthyl hervorgegangen ist, wie folgende Gleichungen lehren:

I. $C_2H_4NaCN + 2H_2O = C_2H_5COONa + NH_3$.

II. $\begin{cases} C_2H_4NaCN + H_2O = NaOH + C_2H_5CN \\ C_2H_5CN + NaOH + H_2O = C_2H_5COONa + NH_3. \end{cases}$

Die Details dieser Versuche sollen, wie bemerkt, später im Zusammenhange mitgetheilt werden.[1])

Verhalten des Kyanäthins.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Kyanäthins sei Folgendes bemerkt. Die Schmelztemperatur desselben liegt bei 189°. Seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering; 1 Theil der Base erfordert 1365 bis 1380 Thle. Wasser von 17°. Alkohol nimmt ziemlich viel davon auf: 1 Thl. Kyanäthin löst sich in 17,6 Thln. 90proc. Alkohol.

Nach Kolbe und Frankland krystallisirt das salzsaure Kyanäthin nicht. Aus einer stark eingeengten Lösung von Kyanäthin in Salzsäure erhielt ich indess das Salz in grossen, durchsichtigen, gestreiften Prismen, welche, über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet, noch Wasser enthalten (etwa 1 Mol.). Bei 110° getrocknet, haben sie die Zusammensetzung: $C_9H_{15}N_3.HCl$.

1,0174 Grm. des Salzes lieferten 0,7162 Grm. AgCl und 0,0116 Grm. Ag, entsprechend 0,181 Grm. Cl = 17,75 pCt. Cl.

0,3396 Grm. desselben gaben 0,2239 Grm. AgCl und 0,0104 Grm. Ag = 0,05887 Grm. Cl = 17,34 pCt. Cl. Das salzsaure Kyanäthin enthält 17,62 pCt. Cl.

Mit salpetersaurem Silber in geeigneter Weise zusammengebracht, bildet das Kyanäthin eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung: $(C_9H_{15}N_3)_2.AgONO_2$. Zu ihrer Darstellung löst man Kyanäthin mit der genügenden Menge sehr verdünnter Salpetersäure auf, fügt Silberlösung hinzu und neutralisirt annähernd mit Ammoniak. Es scheidet sich

---

[1]) Durch den obigen Befund bezüglich der Wirkung des Natriums wird die Annahme Bayer's, dass bei der analogen Reaction des Natriums auf Cyanmethyl alles Natrium in Cyannatrium verwandelt werde, hinfällig, wie dies auch Versuche von Hrn. v. Wilm (im hiesigen Laboratorium) erwiesen haben. Das Gleiche gilt von der Voraussetzung Bayer's, es bilde sich hierbei Dimethyl; vielmehr entweicht reines Methan.

ein mikrokrystallinischer lockerer Niederschlag ab, welcher, bei 120° getrocknet, obige Zusammensetzung hat:

0,4301 Grm. hinterliessen nach starkem Glühen 0,093 Grm. metallisches Silber = 21,63 pCt. Ag.

0,2581 Grm. gaben, mit CuO und Cu verbrannt, 44,8 Ccm. N bei 20,5° nnd 755 Mm. Druck, entsprechend 0,050758 Grm. = 19,67 pCt. N.

Die Verbindung $(C_9H_{15}N_3)_2 . AgONO_2$ enthält 21,6 pCt. Ag und 19,6 pCt. N.

Einwirkung von Jodäthyl auf Kyanäthin. — Zur Entscheidung der Frage, ob das Kyanäthin eine primäre, secundäre oder tertiäre Base ist, muss sein Verhalten zu Jodäthyl geprüft werden. Beim Erhitzen beider (und zwar Jodäthyl in starkem Ueberschuss) im Rohre auf 130° findet keine bemerkbare Einwirkung statt; bei 150°—160° vereinigen sich beide, und zwar zu gleichen Molekülen. Das Produkt ist nach dem Abdunsten des unangegriffenen Jodäthyls ein dunkel gefärbter, allmählich fest werdender Syrup, wesentlich das Jodür: $C_9H_{15}(C_2H_5)N_3J$; zur Analyse ist es nicht in geeigneter Form gewonnen worden. Zu diesem Zwecke wurde der Syrup mit Wasser behandelt, die Lösung von wenig ausgeschiedenem Oel abfiltrirt und mit frisch gefälltem Silberoxyd kurz behandelt. Die von dem Jodsilber abfiltrirte, stark alkalische Lösung schied nach dem Sättigen mit Salzsäure wenig Chlorsilber ab; das Filtrat lieferte endlich, mit überschüssigem Platinchlorid eingedunstet, ein schön krystallisirendes Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_9H_{15}(C_2H_5)N_3Cl)_2 . PtCl_4.$$

Dasselbe bildet hellgelbe, kurze, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln, ist in Wasser ziemlich schwer löslich, schwerer als das regulär krystallisirende, dunkel orangefarbene, salzsaure Kyanäthin-Platinchlorid. Platinbestimmungen der bei 125° getrockneten Verbindung ergaben die obige Zusammensetzung:

0,5621 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,139 Grm. Pt = 24,73 pCt. Pt.

0,2613 Grm. ergaben 0,0637 Grm. = 24,41 pCt. Pt.

Das Aethylkyanäthin-Platinchlorid enthält 24,75 pCt. Pt.

Die freie Base, welche man Aethylkyanäthoniumoxyd-

hydrat zu nennen hätte, darzustellen, gelang nicht. Das Chlorid krystallisirt in feinen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, welche höchst zerfliesslich sind.

Dass trotz des überschüssig angewandten Jodäthyls das Kyanäthin nur 1 Mol. davon aufnimmt, führt zu dem Schluss, dass das letztere eine tertiäre Base ist oder sich wie eine solche verhält.

Salpetrige Säure ist ohne wesentliche Einwirkung auf Kyanäthin; das Auftreten von Stickstoff wird nicht beobachtet, mag man mit der alkoholischen Lösung von Kyanäthin oder mit dessen salpetersaurem Salze operiren.

Wenn durch die weiter unten mitgetheilten Versuche das Vorhandensein von Amid im Kyanäthin nachgewiesen wird, so überrascht einigermaassen die letztere Beobachtung, sowie die, dass von Jodäthyl nur 1 Mol. mit Kyanäthin in Wechselwirkung tritt. Die Erklärung dafür muss in dem Umstande gesucht werden, dass das Amid im Radical, den meisten Agentien schwer zugänglich, enthalten ist.

Das Kyanäthin wird, namentlich leicht in saurer Lösung, von übermangansaurem Kali (unter Abscheidung von Mangansuperoxyd) oxydirt. Der Stickstoff findet sich als Ammonsalz in Lösung. Kohlensäure entwickelt sich erst mit gesteigerter Temperatur und zunehmender Concentration; als Hauptprodukt erscheint Ameisensäure, mit wenig einer kohlenstoffreicheren Säure (Propionsäure?) vermengt.

Eine höchst bemerkenswerthe Umwandlung erfährt das Kyanäthin durch starkes Erhitzen mit ziemlich concentrirten Mineralsäuren: unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser und Abspaltung eines Moleküls Ammoniak entsteht eine sauerstoffhaltige, ebenfalls einsäurige Base, welche nebst anderen daraus hervorgegangenen Verbindungen den Gegenstand der folgenden Versuche bildet.

Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}ON_2$.

Diese Verbindung, für welche zur Zeit ein passender, ihrer chemischen Constitution Ausdruck gebender Name

noch fehlt[1]), wird durch Erhitzen von Kyanäthin mit einem Ueberschusse concentrirter Salzsäure (von 30 pCt. Gehalt) im Sinne folgender Gleichung erzeugt:

$$\underbrace{C_9H_{15}N_3}_{\text{Kyanäthin}} + H_2O + HCl = H_4NCl + C_9H_{14}ON_2.$$

Zu den ersten Versuchen diente Schwefelsäure von 1,45 spec. Gewicht, bald wurde die Anwendung obiger Salzsäure als zweckmässiger erkannt. Man erhitzt die in Röhren eingeschlossenen Lösungen (für jede Röhre 15—20 Grm. Kyanäthin und 25—35 Ccm. Salzsäure) 2 bis 3 Stunden lang auf 180°—190° (auch 200°). Die vereinigten Lösungen mit dem ausgeschiedenen Salmiak werden durch Eindampfen auf dem Wasserbade möglichst von Salzsäure befreit, sodann mit viel Wasser vermischt und durch allmähliches Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. Die Flüssigkeit gesteht hierbei zu einem dicken, aus schneeweissen Krystallen der Base bestehenden Brei. Durch Absaugen und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewinnt man dieselbe rein. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen noch erhebliche Mengen davon. Die letzten Reste der Verbindung kann man dem trocknen Rückstande durch absoluten Alkohol entziehen. Die Ausbeute kommt der berechneten sehr nahe.

Die so dargestellte Base ist durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Aus heisser wässriger Lösung schiesst sie in prachtvollen, zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln an; aus Alkohol krystallisirt sie bei allmählichem Verdunsten in langen gestreiften Prismen. Aus einem ihrer Salze durch Ammoniak gefällt, scheidet sie sich in verworrenen, zuweilen dendritischen Nadelaggregaten aus. Vorsichtig erhitzt, sublimirt sie grösstentheils unzersetzt in feinen Nadeln schon weit unterhalb ihres Schmelzpunktes, welcher bei 156° bis 157° liegt.

Die Base löst sich schwer in kaltem, ziemlich reichlich in heissem Wasser, ertheilt diesem jedoch keine alkalische Reaction (1 Thl. derselben erfordert 133 Thle. Wasser von

[1]) Vergl. übrigens den am Schluss dieser Abhandlung gemachten Vorschlag.

25° zur Auflösung). In Alkohol ist dieselbe ziemlich leicht löslich (1 Thl. in 12,4 Thln. 90proc. Alkohol von 18°); Aether nimmt davon weniger auf. Chloroform und Benzol lösen sie, namentlich in der Wärme, reichlich.

Die Zusammensetzung der oben beschriebenen Base wurde durch folgende Analysen festgestellt:

I. 0,1651 Grm., mit CuO und vorgelegtem Cu verbrannt, gaben 0,1282 Grm. H_2O = 0,01424 Grm. H = 8,63 pCt. und 0,3940 Grm. CO_2 = 0,1074 Grm. C = 65,09 pCt.

II. 0,2560 Grm. lieferten 0,203 Grm. H_2O = 0,02255 Grm. H = 8,8 pCt. und 0,6094 Grm. CO_2 = 0,1662 Grm. C = 64.93 pCt.

III. 0,2167 Grm. gaben 30,4 Ccm. N bei 12,5° und 759 Mm. Druck = 0,03596 N = 16,6 pCt.

IV. 0,3291 Grm. lieferten 46,8 Ccm. N bei 13,2° und 750 Mm. Druck = 0,05457 N = 16,58 pCt.

Formel.		Berechnet.	Gefunden.			
C_9	108	65,06	65,09	64,93	—	—
H_{14}	14	8,44	8,63	8,80	—	—
N_2	28	16,86	—	—	16,60	16,58
O	16	9,64	—	—	—	—
	166					

Die Base ist einsäurig; ihre Salze sind in Wasser mit saurer Reaction leicht löslich und krystallisiren zum Theil sehr gut. Trotzdem das selbst nur einsäurige Kyanäthin Amid verloren und gegen Hydroxyl eingetauscht hat, besitzt die neue Verbindung auch die Fähigkeit, ein Mol. einbasischer Säuren zu sättigen. Ihre basischen Eigenschaften sind jedoch erheblich geschwächt, wie sich daraus ergiebt, dass sie unter Umständen auch als schwache Säure fungirt (s. unten).

Chlorwasserstoffsaures Salz, $C_9H_{14}ON_2.HCl$, wird durch Eindunsten der salzsauren Lösung und Trocknen bei 110° als weisses, lockeres Krystallpulver gewonnen; hierbei sublimiren kleine Mengen desselben in kleinen Prismen.

0,4796 Grm. gaben 0,3433 Grm. AgCl und 0,0012 Grm. Ag, entsprechend 0,08533 Grm. Cl = 17,75 pCt. Das Salz soll 17,53 pCt. enthalten.

0,3994 Grm. lieferten 47,6 Ccm. N bei 14° und 757 Mm. Druck = 0,05578 N = 13,96 pCt., berechnet 13,83 pCt.

Mit Platinchlorid vereinigt sich dieses Salz zu einer,

in gelben rhombischen Blättchen krystallisirenden Doppelverbindung, $(C_9H_{14}ON_2.HCl)_2.PtCl_4$, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

0,3678 Grm. verloren bis 130° nicht an Gewicht und hinterliessen, geglüht, 0,0982 Grm. Pt = 26,7 pCt., berechnet 26,60 pCt.

Salpetersaures Salz, $C_9H_{14}ON_2.HONO_2$, krystallisirt aus der stark eingeengten salpetersauren Lösung der Base in schönen, wahrscheinlich monoklinen Prismen (auch Tafeln); es beginnt, gegen 100° sich zu zersetzen.

0,3077 Grm. bei 80°—90° kurz getrockneter Substanz lieferten 47,5 Ccm. N bei 15° und 756 Mm. Druck = 0,05534 Grm. N = 18,02 pCt., berechnet 18,34 pCt.

Saures oxalsaures Salz, $C_9H_{14}ON_2.C_2O_4H_2$, schiesst aus der genügend eingedampften wässrigen Lösung von 1 Mol. Base und 1 Mol. Oxalsäure in schönen, schiefrhombischen Säulen an; es ist wasserfrei.

0,3722 Grm. lieferten 36,6 Ccm. N bei 20° und 756 Mm. Druck = 0,04165 Grm. N = 11,18 pCt., berechnet 10.95 pCt.

Die Verbindung, welche in den oben beschriebenen Salzen als Base fungirt, zeigt sich auch fähig, 1 Atom Wasserstoff gegen Silber auszutauschen. Ihr Silbersalz, $C_9H_{13}AgON_2$, wird als weisser, voluminöser, doch mikrokrystallinischer Niederschlag gefällt, wenn man die salpetersaure Lösung der Base, mit überschüssigem salpetersaurem Silber versetzt, in der Wärme mit Ammoniak neutralisirt. Derselbe ist in Wasser kaum, in Ammoniak und verdünnter Salpetersäure sehr leicht löslich. Nach Behandeln mit heissem Wasser, Decantiren und Trocknen bei 105° hat er die Zusammensetzung, $C_9H_{13}AgN_2O$:

0,3148 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,1241 Grm. Ag = 39,40 pCt.

0,3356 Grm. (bei 125° getrocknet) lieferten, nach gleicher Behandlung, 0,1329 Grm. Ag = 39,60 pCt.

0,2784 Grm. gaben 25,3 Ccm. N bei 20° und 755 Mm. Druck = 0,02875 Grm. N = 10,30 pCt.

Die Verbindung $C_9H_{13}AgN_2O$ enthält 39,56 pCt. Ag und 10,26 pCt. N.

Es gelang mir nicht, analoge Verbindungen mit anderen Metallen, wie Blei, Kupfer etc. herzustellen. — Die Leichtigkeit, mit welcher sich die Base $C_9H_{14}ON_2$ in wässrigen Alkalien auflöst, lässt darauf schliessen, dass sie mit diesen Verbindungen eingeht. Aus ihren alkalischen Lösungen wird sie schon durch Sättigen derselben mit Kohlensäure wieder abgeschieden. Dieses Verhalten lässt sich bei Darstellung der Base dann verwerthen, wenn man zum Ausfällen zu viel Ammoniak oder Natronlauge angewandt hat.

Die Erwartung, mittelst der obigen Silberverbindung durch Einwirkung von Jodäthyl, Acetylchlorid etc. die entsprechenden Derivate der Base darzustellen, hat sich bislang nicht erfüllt. Jedoch sollen diese vorläufigen Versuche demnächst in grösserem Maassstabe wiederholt werden.

Das chemische Verhalten der Base, $C_9H_{14}N_2O$, musste nach verschiedenen Richtungen hin untersucht werden, um der Lösung der Frage nach ihrer chemischen Constitution und zugleich nach der des Kyanäthins näher zu kommen.

Einwirkung von Jodäthyl. Um zu prüfen, ob die Base, gleich dem Kyanäthin, nur 1 Mol. Jodäthyl aufzunehmen vermag, oder ob mehrere Moleküle des letzteren in Wechselwirkung treten, wurde dieselbe mit überschüssigem Jodäthyl 1 Stunde lang auf 165° (im geschlossenen Rohre) erhitzt. Der vom Jodäthyl durch Erwärmen im Wasserbade befreite Rückstand, ein nicht erstarrender Syrup, löste sich in Wasser unter Abscheidung eines braunen Oeles. Das mit überschüssigem Chlorsilber digerirte Filtrat lieferte, mit Platinchlorid hinlänglich eingedampft, orangegelbe, scheinbar rhombische Tafeln, welche, abgepresst und mit wenig Alkohol ausgewaschen, die Zusammensetzung:

$$[C_9H_{14}C_2H_5N_2O, Cl]_2 . PtCl_4$$

besitzen, wie folgende Analysen zeigen:

0,588 Grm. des bei 125° getrockneten Salzes hinterliessen, geglüht, 0,1432 Grm. Pt = 24,36 pCt., berechnet 24,64 pCt.

0,5688 Grm. derselben Substanz gaben, mit CaO geglüht etc.,

0,5993 Grm. AgCl und 0,0087 Grm. Ag, entsprechend 0,1511 Grm. Cl = 26,55 pCt., berechnet 26,59 pCt.

Aus der Zusammensetzung dieser Doppelverbindung ergiebt sich, dass die Base trotz des Ueberschusses von Jodäthyl und der hohen Temperatur nur 1 Mol. Jodäthyl aufgenommen hat, sich also wie eine tertiäre Base verhält. — Eine nähere Untersuchung des Produktes, sowie der etwa daraus mittelst Silberoxyd zu gewinnenden äthylirten Base unterblieb einstweilen.

Einwirkung von Acetylchlorid. — Die Base löst sich in überschüssigem Acetylchlorid zunächst auf, jedoch beginnt bald die Ausscheidung eines pulverigen Niederschlages, welcher, wie die Analyse des, nach vollständigem Verjagen des Acetylchlorids, bei 100° getrockneten Produktes erweist, durch Zusammentreten gleicher Moleküle der Componenten entstanden ist: $C_9H_{14}ON_2 . CH_3COCl$.

0,406 Grm. gaben 0,2302 Grm. AgCl und 0,0055 Grm. Ag, entsprechend 0,05875 Grm. Cl = 14,42 pCt., berechnet 14,52 pCt.

Die Voraussetzung, dass die salzsaure Verbindung der acetylirten Base entstanden sei: $C_9H_{13}(CH_3CO)ON_2 . HCl$, hat sich nicht bestätigt; denn durch Lösen des Produktes in Wasser und Zufügen von Ammoniak fällt die ursprüngliche Base aus. Man darf annehmen, dass die obige Verbindung durch Zusatz von Wasser in ein Gemenge von salzsaurem und essigsaurem Salz der Base umgewandelt wird; in der That nimmt das Gewicht jener mit Wasser behandelten und dann wieder getrockneten Verbindung zu, der Chlorgehalt ab.

Um womöglich darüber klar zu werden, ob das Sauerstoffatom der Base mit Wasserstoff als Hydroxyl darin enthalten sei, liess ich Essigsäureanhydrid im Ueberschuss auf dieselbe im Rohre bei 180° kurze Zeit einwirken. Die Base war, wie eine Untersuchung des Produktes ergab, unverändert geblieben; ihre charakteristische Krystallform, der kaum veränderte Schmelzpunkt: 154° (statt 156°) zeigen dies zur Genüge. — Dass die Darstellung der acetylirten Base auf diesem Wege nicht gelingt, scheint dagegen zu sprechen, dass in ihr der Sauerstoff als Hydroxyl fungirt.

Wenn dennoch andere Umwandlungen der obigen Base zum entgegengesetzten Schlusse führen, so ergiebt sich daraus, wie vorsichtig man sein muss, aus negativen Versuchen positive Schlüsse zu ziehen.

Der Base durch Erhitzen mit überschüssiger starker Jodwasserstoffsäure auf 200° Sauerstoff zu entziehen, gelingt allem Anscheine nach nicht. Jod wird reichlich abgeschieden, zugleich mit einem Polyjodid der Base, welche letztere, nach Entfernung des Jods mit Quecksilber, durch Eindunsten und Fällen mit Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Ein kleiner Theil der Base ist unter Bildung von Ammoniak und vermuthlich Propionsäure tiefer zersetzt.

Die Base wird durch übermangansaures Kali, namentlich in saurer Lösung, leicht oxydirt. Der Stickstoff derselben findet sich wesentlich als Ammoniak vor, soweit dieses durch das oxydirende Agens nicht verändert ist. — Ein in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali ausgeführter Oxydationsversuch ergab als weiteres Produkt Propionsäure (vermuthlich mit wenig Essigsäure vermengt), welche nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure abdestillirt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und als Silbersalz gefällt wurde:

0,2529 Grm. des letzteren hinterliessen nach dem Glühen 0,1526 Grm. Ag = 60,3 pCt. (berechnet 59,7 pCt.).

Zu neuen Gesichtspunkten und zu einer Reihe neuer Versuche leitete das Studium der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die sauerstoffhaltige Base.

Diese Reaction wurde in der besonderen Absicht untersucht, nähere Kenntniss der Function des in der Base enthaltenen Sauerstoffs zu gewinnen.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die Base, $C_9H_{14}N_2O$. Base von der Zusammensetzung $C_9H_{13}ClN_2$.

Erwärmt man ein oberflächlich hergestelltes Gemisch gleicher Moleküle Fünffach-Chlorphosphor und trockner

sauerstoffhaltiger Base gelinde, so erfolgt lebhafte Reaction unter rascher Steigerung der Temperatur; das Ganze wird zu einem gelben Oel, welches ausser dem neuen chlorhaltigen Produkte Phosphoroxychlorid enthält. Salzsäure tritt nur dann in merklicher Menge auf, wenn man zu rasch erhitzt hat. Wird das Produkt erwärmt, so destillirt Phosphoroxychlorid ab; gleichzeitig beginnt die Entwicklung von Salzsäure, welche stark zunimmt in dem Maasse, als die Temperatur nach dem Verjagen eines Theiles des Phosphoroxychlorids steigt. In der Regel wurde bei den verschiedenen Versuchen einige Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde lang) auf 140° bis 160° erhitzt. Das sodann mit Wasser vermischte Produkt wird mit kohlensaurem Natron (oder Natronlauge) übersättigt, und das milchig abgeschiedene Oel durch Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen. — Lässt man das erhitzt gewesene Produkt einige Zeit für sich stehen, so erstarrt es zum Theil krystallinisch. Diese, mit Wasser sofort zerfallende Verbindung ist phosphorhaltig; sie liefert durch Zersetzung mit Basen die chlorhaltige Base. — Zu den meisten Umwandlungen, welche mit der neuen Verbindung vorgenommen wurde, diente das nach Verjagen des Aethers hinterbleibende Produkt. — Um dasselbe für die Analyse möglichst rein darzustellen, wurde seine ätherische Lösung mittelst Aetzkalk entwässert und mit Thierkohle behandelt, das gelbliche Oel nach Beseitigung des Aethers schliesslich noch über Kalk getrocknet. Es gelang mir bislang nicht, dasselbe völlig rein zu gewinnen, immer erhielt ich zu viel Chlor. Nach seinem gesammten chemischen Verhalten ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{13}ClN_2$ vorliegt.

0,2234 Grm. Substanz lieferten 29 Ccm. N bei 19° und 747 Mm. Druck, entsprechend 0,03276 Grm. N = 14,7 pCt. N.

0,2102 Grm. Substanz (einer anderen Portion entnommen) ergaben 0,160 Grm. AgCl und 0,0157 Grm. Ag, entsprechend 0,0440 Grm. Cl = 20,95 pCt. Chlor.

Nach der Zusammensetzung $C_9H_{13}ClN_2$ enthält die Verbindung 15,18 pCt. N und 19,24 pCt. Cl.

Das noch nicht völlig reine Produkt ist ein hellgelbes Oel von unangenehmem, sehr haftendem Geruch, bei ge-

wöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar. In Wasser löst es sich nicht. Seine basischen Eigenschaften sind sehr schwach, wie daraus sich ergiebt, dass es aus seiner Lösung in starker Salzsäure durch Verdünnen mit Wasser partiell wieder abgeschieden wird.

Erhitzt man das Oel im luftverdünnten Raume, so destillirt zwischen 160° und 180° ein wasserhelles, das Licht stark brechendes Liquidum über. Die Hoffnung, auf diesem Wege das reine Produkt von der Zusammensetzung $C_9H_{13}ClN_2$ zu gewinnen, erfüllte sich nicht; denn dasselbe enthielt, ähnlich dem Rohprodukte, 14,8 pCt. Stickstoff und 21,0 pCt. Chlor. — Dasselbe ist also auch mit Chlor, resp. Salzsäure verunreinigt.

Nach den obigen Beobachtungen über die Entstehung dieser Verbindung muss man annehmen, dass im ersten Stadium der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf die sauerstoffhaltige Base unter Bildung von Phosphoroxychlorid eine, zwei Atome Chlor enthaltende Verbindung entsteht, welche beim Erhitzen zum Theil unter Ausgabe von Chlorwasserstoff zersetzt wird. Alkalien entziehen dem noch unzerlegten Theil der Verbindung ebenfalls Salzsäure, so dass die chlorhaltige Base resultirt:

$$C_9H_{14}ON_2 + PCl_5 = POCl_3 + C_9H_{13}ClN_2 . HCl.$$
$$C_9H_{13}ClN_2 . HCl = HCl + C_9H_{13}ClN_2.$$

Wenn diese Auffassung richtig ist, so darf man annehmen, dass in der sauerstoffhaltigen Base der Sauerstoff in Verbindung mit Wasserstoff als Hydroxyl vorhanden ist, und dann weiter schliessen, dass das Kyanäthin ein Atom Amid enthält, welches durch Erhitzen mit Salzsäure eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird.

Zur Stütze dieser Annahme war die Rückverwandlung der chlorhaltigen Base $C_9H_{13}ClN_2$ in die sauerstoffhaltige resp. in Kyanäthin höchst wichtig. Beides ist mir gelungen.

Der Versuch, durch Erhitzen der chlorhaltigen Base mit Kalilauge das Chlor durch Hydroxyl zu ersetzen, scheitert an der ausserordentlichen Widerstandsfähigkeit derselben. Concentrirteste Kalilauge ist ohne Wirkung. — Dagegen reagirt alkoholisches Ammoniak, wenn auch erst

bei hoher Temperatur und unvollkommen, auf jene Verbindung unter Eliminirung von Chlor. Bei 150° wird dieselbe von überschüssigem alkoholischen Ammoniak noch kaum angegriffen; auch 4stündiges Erhitzen auf 220° bewirkte nur eine theilweise Umsetzung. Dass aber diese letztere gemäss der Gleichung:

$$C_9H_{13}ClN_2 + 2H_3N = H_4NCl + \underbrace{C_9H_{13}(NH_2)N_2}_{\text{Kyanäthin}}$$

stattgefunden hat, ergab sich aus der Untersuchung des Rohrinhalts. Ausser Chlorammonium hatte sich Kyanäthin in seinen charakteristischen Formen abgeschieden; durch Lösen des ersteren in Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche genau den Schmelzpunkt des Kyanäthins: 189° besitzen. Auch die Krystallform seines salzsauren Salzes und von dessen Platinchloridverbindung lässt an dem Vorhandensein von Kyanäthin keinen Zweifel aufkommen. In der Mutterlauge ist unzersetzte Chlorbase enthalten, welche die Reinigung des noch in Lösung vorhandenen Kyanäthins wesentlich erschwert.

Die Entstehung des letzteren wird in einfachster Weise durch obige Gleichung erläutert.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Verbindung $C_9H_{13}ClN_2$. Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$.

Während wässrige Kalilauge ohne alle Einwirkung auf die Chlorbase ist, reagirt alkoholisches Kali schon bei gelinder Wärme. Alles Chlor wird nach längerem Erwärmen der gemischten Lösungen auf dem Wasserbade als Chlorkalium abgeschieden, wie ein quantitativer Versuch lehrt und wie die Zusammensetzung des chlorfreien Produktes erkennen lässt. — Dieser Versuch wurde in der Hoffnung angestellt, dass es gelinge, der Chlorbase ein Molekül Chlorwasserstoff zu entziehen und eine Base: $C_9H_{12}N_2$ zu erzeugen, welche sich von dem Nicotin durch den Mindergehalt von CH_2 unterscheiden, diesem also homolog sein würde. Die Reaction verläuft jedoch anders: Chlor wird gegen Aethoxyl ausgetauscht; es entsteht eine neue Base, welche beim

Vermischen des Produktes mit Wasser milchig abgeschieden wird. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:

$$C_9H_{13}ClN_2 + \underbrace{C_2H_5OK}_{\text{Alkohol. Kali.}} = KCl + C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2.$$

Zweckmässig entzieht man die neue Base der Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sie sich allmählich ansammelt, durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kalk und dem Verdunsten bleibt dieselbe als schwach gefärbtes Oel zurück, welches, namentlich in der Wärme, höchst charakteristisch nach Kräutern riecht. Die Base destillirt farblos ohne merkliche Zersetzung zwischen 229° und 231° über.

Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2.$$

I. 0,2644 Grm. lieferten 0,2321 Grm. H_2O = 0,0258 H = 9,75 pCt. und 0,6562 Grm. CO_2 = 0,1789 Grm. C = 67,67 pCt.

II. 0,2280 Grm. gaben 29,4 Ccm. N bei 24° und 757 Mm. Druck = 14,4 pCt. N.

			Gefunden.	
Formel.		Berechnet.	I.	II.
C_{11}	132	68,00	67,67	—
H_{18}	18	9,30	9,75	—
N_2	28	14,43	—	14,40
O	16	8,27	—	—
		100,00		

Salze der eben beschriebenen Base (mit Salz-, Salpeter- und Oxalsäure) habe ich bisher nicht krystallisirt erhalten können. Gut krystallisirt das Platinchloriddoppelsalz, aus welchem die Zusammensetzung der Base ursprünglich erschlossen wurde. Zur Gewinnung dieser Verbindung dampft man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure nach Zusatz von Platinchlorid genügend weit ein, und lässt sie unter dem Exsiccator auskrystallisiren. Die Doppelverbindung bildet dunkel orangefarbene, aus Octaëdern bestehende Warzen und hat, bei 100°—110° getrocknet, die Zusammensetzung: $(C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2.HCl)_2.PtCl_4$, wie sich aus den folgenden Analysen ergiebt.

I. 0,5422 Grm. hinterliessen, geglüht, 0,1329 Grm. Pt = 24,52 pCt.

II. 0,4362 Grm., ebenso behandelt, gaben 0,1078 Grm. Pt = 24,7 pCt.

III. 0,2294 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk etc. 0,2409 Grm. AgCl und 0,005 Grm. Ag, entsprechend 0,0612 Grm. Cl = 26,68 pCt.

IV. 0,4148 Grm. lieferten 25,6 Ccm. N bei 9° und 747 Mm. Druck = 0,02971 Grm. N = 7,15 pCt.

V. 0,3341 Grm. gaben 0,1534 Grm. H_2O = 0,017 Grm. H = 5,15 pCt. und 0,4021 Grm. CO_2 = 0,1097 Grm. C = 32,84 pCt.

VI. 0,3468 Grm. lieferten 0,1542 Grm. H_2O = 0,0171 Grm. H = 4,93 pCt. und 0,4164 Grm. CO_2 = 0,1136 Grm. C = 32,75 pCt.

	Formel.	Berechn.	Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{22}	264	33,00	—	—	—	—	32,84	32,75
H_{38}	38	4,75	—	—	—	—	5,15	4,93
N_4	56	7,00	—	—	—	7,15	—	—
Cl_6	213	26,60	—	—	26,68	—	—	—
Pt	197,4	24,65	24,52	24,70	—	—	—	—
O_2	32,0	4,00	—	—	—	—	—	—
	800,4	100,00						

Das in Rede stehende Platinchloriddoppelsalz ist isomer mit dem S. 271 beschriebenen, welches aus dem Produkte der Vereinigung der sauerstoffhaltigen Base mit Jodäthyl gewonnen wurde. Die Ursache der Isomerie liegt in den verschiedenen Functionen, welche das Aethyl in beiden Verbindungen ausübt.

Von besonderer Bedeutung erschien es mir, die Beziehungen der äthoxylirten Base zu der sauerstoffhaltigen: $C_9H_{14}N_2O$ aufzuklären. Diese Absicht ist durch Zersetzung der ersteren mit Salzsäure erreicht: 5 Grm. der nicht völlig reinen Base $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$ wurden mit überschüssiger rauchender Salzsäure im Rohr einige Stunden lang auf 200°—210° erhitzt. Nach dem Abkühlen hatten sich im Rohre zwei Schichten gebildet. Die leichtere war Chloräthyl; die schwerere, salzsaure Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und durch Neutralisiren mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, aus aneinander gereihten vierseitigen Täfelchen bestehend, wurde aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt. So erhält man

kleine gestreifte Prismen vom Schmelzpunkt 148°. Eine Aehnlichkeit mit der sauerstoffhaltigen Base war zunächst noch nicht vorhanden, und doch unterliegt es keinem Zweifel, dass dieser Körper mit ihr identisch, nicht isomer ist (s. unten).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_9H_{14}ON_2$.

0,375 Grm. bei 110° getrockneter Substanz lieferten 53,2 Ccm. N bei 11° und 755 Mm. Druck, entsprechend 0,06301 Grm. N = 16,80 pCt., berechnet 16,85 pCt.

0,3114 Grm. lieferten 0,2412 Grm. H_2O = 0,0268 Grm. H = 8,59 pCt., berechnet 8,44 pCt. Die C-Bestimmung missglückte.

Wenn auch der Habitus der Krystalle, sowie die Schmelztemperatur derselben auf eine Verschiedenheit der Base von der oben beschriebenen hinzuweisen scheinen, so muss doch die Gleichheit beider behauptet werden. Denn das aus den bei 148° schmelzenden Krystallen dargestellte Platinchloriddoppelsalz besitzt nach einmaligem Umkrystallisiren nicht nur gleiche Form, wie das aus der reinen Base gewonnene (S. 269), auch die freie Base, wie sie durch Zerlegen dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff und durch Fällen des Filtrates mit Ammoniak erhalten wird, hat die unverkennbare Form und den Schmelzpunkt der reinen Base. — Auch das Verhalten der bei 148° schmelzenden Krystalle beim Sublimiren, sowie gegen Silberlösung ist genau dasselbe, wie es jene Base zeigt. Man muss annehmen, dass eine geringfügige, auf das Resultat der Analyse nicht influirende Verunreinigung die Veränderung in den physikalischen Eigenschaften hervorgerufen hat. Der vorliegende Fall gemahnt lebhaft an die scheinbare Isomerie der Salyl- und Benzoësäure. Es wäre höchst gewagt gewesen, eine sogen. physikalische Isomerie im obigen Falle anzunehmen.

In der That hat mich ein mit dem Rest der reinen, bei 230° siedenden Base angestellter Versuch belehrt, dass nach dem Erhitzen mit Salzsäure (auf 200°), dem Eindunsten des Rohrinhaltes und Zerlegen mit wässrigem Ammoniak sofort die reine Base $C_9H_{13}(OH)N_2$ erhalten wird.

Nach diesen Beobachtungen ist man berechtigt, den Uebergang der äthoxylirten Base in die aus dem Kyanäthin

durch Einwirkung von Salzsäure hervorgehende Base durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 + HCl = C_2H_5Cl + C_9H_{13}(OH)N_2.$$

Durch die bisher mitgetheilten Versuche sind die durch folgende Formeln kurz zu erläuternden Beziehungen zwischen den verschiedenen Basen wahrscheinlich gemacht worden:

$C_9H_{13}(NH_2)N_2$ = Kyanäthin.
$C_9H_{13}(OH)N_2$ (s. S. 267).
$C_9H_{13}ClN_2$ (s. S. 273).
$C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2$ (s. S. 276).

Ein Blick auf diese Formeln lässt die vier Verbindungen als einfache Abkömmlinge einer 2 Atome Stickstoff enthaltenden Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2$ erkennen. Diese letztere lässt sich in der That aus der chlorhaltigen Verbindung, $C_9H_{13}ClN_2$, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff gewinnen. Gelingt es, dieselbe in grösseren Mengen darzustellen, als mir bislang möglich war, so darf ich mir von ihrer näheren Erforschung wichtige Aufschlüsse über die chemische Constitution des Kyanäthins und seiner oben beschriebenen Derivate versprechen. Das gesammte Verhalten der neuen Base $C_9H_{14}N_2$ ladet dringend zu einer erschöpfenden Untersuchung ein.

Base von der Zusammensetzung: $C_9H_{14}N_2$.

Die ersten, in kleinem Maassstabe ausgeführten Versuche, der chlorhaltigen Base, $C_9H_{13}ClN_2$, Chlor durch nascirenden Wasserstoff aus Zink und Salzsäure zu entziehen, ergaben das Resultat, dass der schliesslich alkalisch gemachten Lösung mittelst Aether eine chlorfreie Base entzogen wurde, welche, von eigenthümlich narkotischem Geruch, die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, aus ihrer kalten wässrigen Lösung durch gelindes Erwärmen als Oel abgeschieden zu werden: ein Verhalten, welches an das gewisser Alkaloide, namentlich des Coniins, erinnert. — Bei dem mit mehr Substanz ausgeführten Versuche gelang es, ein schön kry-

stallisirendes Zinkchlorid-Doppelsalz zu gewinnen, welches zunächst zur Darstellung der freien Base gedient hat.

Folgendes Verfahren der Reduction erscheint zweckmässig: Die chlorhaltige Base (S. 274) wird in concentrirter Salzsäure gelöst, sodann das etwa gleiche Volum Wasser zugefügt, und dazu allmählich granulirtes Zink gegeben. Um der vollständigen Reaction sicher zu sein, bedarf es eines ziemlichen Ueberschusses von Zink. Schon während der Einwirkung beginnt die Abscheidung eines krystallinisch-pulverigen Niederschlages, welcher sich beim Abkühlen vermehrt. Derselbe bildet nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser glänzende, anscheinend rhombische, sehr harte Blättchen, zuweilen kurze, gekreuzte Prismen. Das Filtrat liefert nach dem Einengen noch reichliche Mengen der gleichen Verbindung; die letzten Mutterlaugen, in welchen das Chlorzink sich angehäuft hat, scheiden nur wenig von dem Doppelsalz ab, welches dann in einer anderen Form, in breiten Nadeln, krystallisirt. Die Mutterlaugen werden zweckmässig in der weiter unten (S. 284) beschriebenen Weise auf die neue Base verarbeitet.

Um die Zusammensetzung des obigen Chlorzinkdoppelsalzes zu ermitteln, sind zahlreiche Analysen ausgeführt worden. Abgesehen von einer Portion desselben (sie sei mit *b* bezeichnet), welche bezüglich des Zink-, Chlor-, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts von den übrigen abweichende Resultate ergab, wird die Zusammensetzung der Doppelverbindung am besten durch die Formel:

$$(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$$

ausgedrückt. Der constant höher gefundene Wasserstoffgehalt macht es freilich wahrscheinlich, dass neben der Base $C_9H_{14}N_2$ eine wasserstoffreichere (vielleicht von der Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2$) analog fungirend, in jenem Doppelsalze enthalten sei.

Analysen des Zinkchlorid-Doppelsalzes.

Hauptportion des Salzes.

Dasselbe enthält kein Krystallwasser und ist bei 140° noch unzersetzt.

I. 0,5911 Grm., in wässriger heisser Lösung durch kohlensaures

Natron zersetzt etc., lieferten 0,0948 Grm. ZnO = 0,07608 Grm. Zn = 12,87 pCt. Zn.

II. 0,4464 Grm. lieferten, ebenso behandelt, 0,0711 Grm. ZnO = 0,05705 Grm. Zn = 12,78 pCt. Zn.

III. 0,3161 Grm. gaben 0,3402 Grm. AgCl und 0,0091 Grm. Ag, entsprechend 0,0871 Grm. Cl = 27,6 pCt. Cl.

IV. 0,3735 Grm. gaben 0,4141 Grm. AgCl und 0,0047 Grm. Ag, entsprechend 0,104 Grm. Cl = 27,85 pCt. Cl.

V. 0,4107 Grm., mit CuO und Cu verbrannt, lieferten 40,6 Cem. N bei 18° und 746 Mm. Druck, entsprechend 0,04601 Grm. N = 11,18 pCt. N.

VI. 0,3354 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1958 Grm. H_2O = 0,02175 Grm. H = 6,5 pCt. H und 0,513 Grm. CO_2 = 0,1399 Grm. C = 41,8 pCt. C.

VII. 0,359 Grm. lieferten 0,2125 Grm. H_2O = 0,0236 Grm. H = 6,57 pCt. Die Kohlenstoffbestimmung missglückte.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass die gefundenen Werthe auf ein Gemenge von zwei Doppelsalzen: der Base $C_9H_{14}N_2$ und der $C_9H_{16}N_2$ hinweisen:

Berechnet auf $(C_9H_{14}N_2HCl)_2.ZnCl_2$		Gefunden.				Berechnet auf $(C_9H_{16}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$	
Zn	12,80	12,87	12,78	—	—	Zn	12,67
Cl_4	27,88	—	—	27,60	27,85	Cl_4	27,70
C_{18}	42,40	—	41,80	—	—	C_{18}	42,10
H_{30}	5,92	—	6,50	6,57	—	H_{34}	6,61
N_4	11,00	—	11,18	—	—	N_4	10,92
	100,00						100,00

In wieweit die Vermuthung begründet ist, es liege ein Gemenge beider Doppelsalze vor, wird sich aus der Untersuchung der freien Base ergeben (s. unten).

Portion *b* des Doppelsalzes.

Dieses Salz wurde nur einmal, und zwar durch Umkrystallisiren des bei der Reduction mit Zink zuerst abgeschiedenen Niederschlages gewonnen; selbst beim Erhitzen auf 150° erfolgt kein Gewichtsverlust. Die Analysen führten aber zu der Formel:

$$(C_9H_{14}N_2HCl)_2 . ZnCl_2 . H_2O.$$

I. 0,7068 Grm. gaben, mit kohlensaurem Natron gefällt etc., 0,1085 Grm. ZnO = 0,0871 Grm. Zn = 12,32 pCt. Zn.

II. 0,6165 Grm., zuerst mit Salpetersäure eingedampft (wobei heftiger Chlorpikringeruch sich geltend macht), dann mit kohlensaurem Natron gefällt etc., lieferten 0,0949 Grm. ZnO, entsprechend 0,07615 Grm. Zn = 12,35 pCt.

III. 0,566 Grm. lieferten 0,6194 Grm. AgCl und 0,033 Grm. Ag, entsprechend 0.1543 Grm. Cl = 27,3 pCt. Cl.

IV. 0,319 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,1844 Grm. H_2O = 0,02049 Grm. H = 6,42 pCt. H und 0,4773 Grm. CO_2 = 0,1302 Grm. C = 40,81 pCt. C.

Berechnet auf $(C_9H_{14}N_2HCl)_2.ZnCl_2.H_2O$		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
Zn	12,35	12,32	12,35	—	—
Cl_4	27,00	—	—	27,30	—
C_{18}	40,98	—	—	—	40,81
H_{32}	6,10	—	—	—	6,42
N_2	10,63	—	—	—	—
O	—	—	—	—	—

Es wurde oben bemerkt, dass aus den Mutterlaugen das Doppelsalz sich in Nadeln abscheide. Eine Chlorbestimmung dieser Fraction ergab dieselbe Zusammensetzung, welche für die Hauptportion ermittelt wurde:

0,2764 Grm. lieferten 0,3073 Grm. AgCl und 0,0026 Grm. Ag, entsprechend 0,0769 Grm. Cl = 27,8 pCt. Cl.

Um die freie Base aus dem Zinkchloriddoppelsalz zu gewinnen, wurde dieses in wässriger Lösung mit Natronlauge übersättigt und mit überschüssigem Aether mehrmals ausgeschüttelt. Hierbei ist zu beobachten, dass wechselnde Mengen eines krystallinischen Niederschlages in der alkalischen Lösung abgeschieden werden.[1]) Der Aether nimmt nicht die ganze Menge der neuen Base auf; ein Theil bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Die Aetherlösung wird filtrirt, über Aetzkalk getrocknet; nach dem Eindunsten und Behandeln mit Thierkohle hinterlässt sie ein schwach gelblich gefärbtes leichtes Oel, welches mittelst Kalkhydrat entwässert

[1]) Dieser zinkhaltige Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen (im Exsiccator) noch deutlich nach der freien, unten näher beschriebenen Base roch, ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2512 Grm. lieferten 0,2203 Grm. H_2O = 0,02448 Grm. H = 9,75 pCt. H und 0,612 Grm. CO_2 = 0,167 Grm. C = 66,53 pCt. C.

0,153 Grm. gaben 24 Ccm. N bei 20° und 749 Mm. Druck = 0,02715 Grm. N = 17,7 pCt. N.

Berechnet man für die drei Elemente das Atomverhältniss, so wird man annähernd zu der Formel $C_9H_{16}N_2$ geführt. Zur Bestimmung des Zinks reichte die Menge des Niederschlages nicht hin.

und einige Zeit mit Natrium in Berührung gelassen wurde, wobei es sich etwas dunkler färbte. Die so getrocknete Base, deren Menge zu einer Destillation nicht hinreichend war, gab bei der Analyse folgende Werthe:

0,1779 Grm. lieferten bei der Verbrennung 0,158 Grm. H_2O = 0,0176 Grm. H = 9,88 pCt. H und 0,467 Grm. CO_2 = 0,1274 Grm. C = 71,58 pCt. C.

0,1325 Grm. gaben 21,7 Ccm. N bei 20° und 747 Mm. Druck = 0,02439 Grm. N = 18,41 pCt.

Die gefundenen Werthe nähern sich am meisten der Verbindung $C_9H_{14}N_2$, sie deuten aber auf eine Verunreinigung derselben mit einer wasserstoffreicheren Base von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_9H_{16}N_2$ hin, wie der Vergleich der gefundenen mit den berechneten Zahlen erkennen lässt.

Berechnet auf $C_9H_{14}N_2$.		Berechnet auf $C_9H_{16}N_2$.		Gefunden.	
C_9	72,0	C_9	71,05	71,58	—
H_{14}	9,35	H_{16}	10,52	9.88	—
N_2	18,65	N_2	18,43	—	18,41

Die in Wasser gelöste Base reducirt schon in gelinder Wärme ammoniakalische Silberlösung, wie auch Fehling'sche Lösung (unter Abscheidung von Kupferoxydul). Bei hinreichender Concentration und stärkerem Erwärmen scheidet sich ein stark riechendes Oel auf der Oberfläche ab, welches nicht weiter verändert wird. Dies Verhalten deutet auf eine, die Reduction jener Agentien bewirkende Verunreinigung, vermuthlich jene wasserstoffreichere hypothetische Base: $C_9H_{16}N_2$.

Die Wahrnehmung, dass die fragliche Base mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist, dass dieselbe ferner einen, Fehling'sche Lösung reducirenden Gemengtheil enthält, führte zu folgendem verbesserten Verfahren ihrer Darstellung. Die Mutterlauge von dem nach der Einwirkung von Zink ausgeschiedenen obigen Zinkchlorid-Doppelsalze (vergl. S. 281) wird in überschüssige, mässig concentrirte Kali- (oder Natron-) lauge eingetragen; zu der stark alkalischen, wenig Zinkoxydhydrat noch suspendirt enthaltenden Lösung fügt man nicht zu

wenig Fehling'sche Lösung, erwärmt zunächst einige Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann im Wasserdampfstrome einen kleinen Theil ab, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt. Das letztere wird mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung, wie oben, behandelt. Das zurückbleibende schwach gelbliche Oel, welches noch durch Stehen über Aetzbaryt völlig getrocknet wurde, geht beim Fractioniren fast vollständig zwischen 204° und 205° als farbloses Liquidum über. Die Eigenschaften dieser Base, deren Zusammensetzung durch die Formel $C_9H_{14}N_2$ ausgedrückt wird, sind unten beschrieben.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,167 Grm. gaben 0,44 Grm. CO_2 = 0,12 Grm. C = 71,85 pCt. und 0,149 Grm. H_2O = 0,01655 Grm. H = 9,9 pCt.

II. 0,1786 Grm. lieferten 29,6 Ccm. N bei 23° und 752 Mm. Bar. = 18,5 pCt. N.

Die Base von der Zusammensetzung $C_9H_{14}N_2$ enthält 72,0 pCt. C (gef. 71,85 pCt.), 9,35 pCt. H (gef. 9,9 pCt.) und 18,65 pCt. N (gef. 18,5 pCt.

Weitere Analysen derselben, deren Ausführung zunächst unterbleiben musste, werden zweifelsohne ein besseres Resultat bezüglich des Wasserstoffgehaltes ergeben.

Eigenschaften der Base $C_9H_{14}N_2$.

Dieselbe löst sich in Wasser durch längeres Schütteln in ziemlicher Menge mit alkalischer Reaction; erwärmt man diese Lösung gelinde, so trübt sie sich; Wolken der sich abscheidenden Base steigen an die Oberfläche, sodann wird die Flüssigkeit zu einer undurchsichtigen Emulsion und bei noch gesteigerter Temperatur setzt sich die Base in Oeltropfen ab. — Wie schon erwähnt, ist dieselbe ein helles, lichtbrechendes Liquidum von narkotischem, namentlich in der Wärme durchdringendem unangenehmen Geruch; man hat nach dem Einathmen selbst geringer Mengen ein dumpfes Gefühl im Kopfe. Beim Arbeiten mit der Base ist grosse Vorsicht geboten. — Ihre Siedetemperatur liegt zwischen 204° und 205°; mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig. — Fehling'sche Lösung wird von der Base nicht mehr reducirt, ammoniakalische Silbersolution erst nach längerem

Erwärmen. Kräftiger wirkende Oxydationsmittel (wie Chromsäure, Salpetersäure, übermangansaures Kali) reagiren energisch auf dieselbe; dies Verhalten soll noch näher studirt werden. — Bisher ist es mir nicht gelungen, krystallisirende Salze der neuen Base darzustellen.

Erinnern schon die obigen Eigenschaften der letzteren sehr lebhaft an die des Coniins, so tritt die Analogie beider Verbindungen in überraschender Weise in ihren physiologischen Wirkungen zu Tage. Nach vorläufigen Versuchen, welche Herr Dr. von Anrep (im physiologischen Institut von Prof. Ludwig) gütigst angestellt hat, wirkt die neue Base auf Frösche nicht nur ähnlich dem Coniin, sondern sogar noch stärker, als dieses. Da ich erst ganz am Schlusse dieses Sommersemesters in den Besitz etwas grösserer Mengen der Base gelangte, so konnten bislang weitere physiologische Versuche in ausgedehnterem Maassstabe nicht ausgeführt werden. — Jedenfalls soll sich das Hauptinteresse meiner Untersuchungen zunächst der Erforschung des gesammten Verhaltens der fraglichen Base zuwenden, um ihre chemische Constitution, soweit dies möglich ist, aufzuklären.

Die grosse Aehnlichkeit des Coniins und der neuen Base drängt die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen beiden bestehen. Betrachtet man die Zusammensetzung derselben, so fällt auf, dass die oben beschriebene Base die Elemente von Cyan, CN, mehr und 1 Atom Wasserstoff weniger enthält, als Coniin. Vielleicht ist erstere nichts anderes als Cyanconiin:

$$\underbrace{C_8H_{15}N}_{\text{Coniin.}} \qquad \underbrace{C_8H_{14}(CN)N}_{\text{Cyanconiin.}} = C_9H_{14}N_2.$$

Obwohl für diese Annahme bislang keine experimentellen Argumente[1]) beizubringen sind, so möge doch der

---

[1]) Der Versuch, durch Einwirkung von Natrium auf die fragliche Base Cyan zu eliminiren und als solches nachzuweisen, hat ein negatives Resultat ergeben. Natrium überzieht sich nach längerem Stehen mit einer schleimigen Schicht, während das Liquidum abnimmt

Vorschlag gestattet sein, die obige Base vorläufig Cyanconiin oder, um ihre Beziehung zum Kyanäthin anzudeuten, besser Kyanconiin zu nennen. Es ergeben sich dann folgende Bezeichnungen für die im Obigen beschriebenen Basen:

$C_9H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)N$
= Kyanconiin (S. 285).

$C_9H_{13}ClN_2 = C_8H_{13}Cl(CN)N$
= Chlorkyanconiin (S. 274).

$C_9H_{13}(OH)N_2 = C_8H_{13}(OH)(CN)N$
= Oxykyanconiin (S. 268).

$C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 = C_8H_{13}(OC_2H_5)(CN)N$
= Oxyäthylkyanconiin (S. 276).

$C_9H_{13}(NH_2)N_2 = C_8H_{13}(NH_2)(CN)N$
= Amidokyanconiin = Kyanäthin (S. 262).

Der Uebersicht halber seien zum Schlusse die wichtigsten Entstehungsweisen der verschiedenen Basen in Gleichungen zusammengestellt:

I. $\underbrace{C_9H_{13}(NH_2)N_2}_{\text{Kyanäthin}} + H_2O + HCl = \underbrace{C_9H_{13}(OH)N_2}_{\text{Oxykyanconiin}} + H_4NCl.$

II. $C_9H_{13}(OH)N_2 + PCl_5 = \underbrace{C_9H_{13}ClN_2.HCl}_{\text{Chlorkyanconiin}} + POCl_3.$

III. $C_9H_{13}ClN_2 + KOC_2H_5 = \underbrace{C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2}_{\text{Oxyäthylkyanconiin}} + KCl.$

IV. $C_9H_{13}ClN_2 + H_2 = \underbrace{C_9H_{14}N_2}_{\text{Kyanconiin}} + HCl.$

V. $C_9H_{13}ClN_2 + 2NH_3 = H_4NCl + C_9H_{13}(NH_2)N_2.$

VI. $C_9H_{13}(OC_2H_5)N_2 + HCl = C_2H_5Cl + C_9H_{13}(OH)N_2.$

Die oben geäusserte, durchaus hypothetische Ansicht von der chemischen Constitution des Kyanäthins und der daraus abgeleiteten Körper bedarf selbstverständlich noch

---

und dickflüssig wird. Löst man das Ganze in Wasser, so enthält dieses eine, ammoniakalische Silberlösung ausserordentlich stark reducirende Substanz, aber kein Cyannatrium.

des experimentellen Beweises. Ergeben sich im Laufe der Untersuchung Beziehungen zwischen Coniin und der Base $C_9H_{14}N_2$, resp. ihren Abkömmlingen, so darf man nach zwei Seiten hin wichtige Ergebnisse erwarten: einmal wird es gelingen, die chemische Constitution des Kyanäthins (resp. von Kyanmethin und Analogen) aufzuhellen, sodann ist Aussicht vorhanden, dass in das dunkle Gebiet der Alkaloide einiges Licht fallen wird. — Die weiteren Untersuchungen werden ergeben, in wie weit diese Erwartungen begründet sind.

Leipzig, im Juli 1880.

Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf organische Amide;

vorläufige Mittheilung

von

Ludwig Schulerud.

Die Spaltung, welcher Amide unter dem Einfluss des Chlorwasserstoffs unterliegen, ist seit der ersten diesbezüglichen Beobachtung von Strecker[1]) über das Acetamid nur unvollständig studirt worden. Da es nun von Interesse schien, in dieser Richtung eine ausführlichere Untersuchung vorzunehmen, habe ich eine solche auf Anregung des Herrn Prof. E. v. Meyer angefangen. Nachstehend erlaube ich mir, einige vorläufige Resultate schon jetzt mitzutheilen, weil ich genöthigt bin, diese Arbeit auf einige Zeit hinauszuschieben, und ich mir die ungestörte Fortsetzung derselben sichern möchte.

Zunächst habe ich die Metamidobenzoësäure und die drei isomeren Oxybenzamide in's Auge gefasst.

Die Amidobenzoësäure giebt beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrom Wasser und Ammoniak ab, welch' letzteres

[1]) Ann. Chem. Pharm. **103**, 325.

als Salmiak theilweise sublimirt, und es bleibt in der Retorte ein fester, völlig amorpher Rückstand. Diese Substanz ist gegen Reagentien sehr widerstandsfähig und in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich; nur von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgenommen und daraus durch Wasser scheinbar unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen schmilzt der Körper nicht, er giebt dabei eine geringe Menge eines gelblichen bis braunen Sublimates und verkohlt schliesslich.

Vorgenommene Analysen gaben kein übereinstimmendes Resultat; die Substanz schien bei den verschiedenen Darstellungen auch nicht genau dieselbe zu sein, wenigstens war die Farbe derselben bald grünlichgrau, bald röthlichgrau oder rein grau. Nach der grossen Widerstandsfähigkeit zu schliessen, liegt hier wahrscheinlich ein Condensationsproduct vor.

Das Salicylamid spaltet sich unter der Einwirkung des Salzsäuregases in der Hitze hauptsächlich in Disalicylamid und Ammoniak nach folgendem Schema:

$$2\,C_6H_4\begin{matrix}OH\\CO\,NH_2\end{matrix} + HCl = \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\,CO\\C_6H_4OH\,CO\end{matrix}\right\}NH + NH_4Cl.$$

Ein Theil des Amids sublimirt unverändert und entzieht sich somit der Reaction; nebenbei entweichen auch etwas Wasser und Phenol.

Das Disalicylamid ist ein gelblich weisser, asbestähnlicher, aus feinen wolligen Nadeln bestehender Körper, in Wasser unlöslich, in Aether schwer, in heissem Alkohol und Eisessig dagegen ziemlich löslich; die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe bis blutrothe Färbung. Das Diamid löst sich ferner in Alkalien mit gelber Farbe und giebt Metallverbindungen; die Verbindung mit Silber ist krystallinisch, von gelber Farbe und hat die Zusammensetzung: $(C_6H_4OH\,CO)_2NAg$.

Bei 197°—199° schmilzt das Diamid unter theilweiser Zersetzung.

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Salicylamid langsam Salzsäuregas unter Bildung einer sehr lockeren Ver-

bindung, aus welcher ein trockner Luftstrom allmählich schon in der Kälte die Salzsäure wieder austreibt; beim Erwärmen der Verbindung für sich oder mit Wasser oder Alkohol wird die Salzsäure ebenfalls abgegeben. Leitet man Chlorwasserstoff in eine absolut ätherische Lösung des Salicylamids, so scheiden sich glänzende nadelförmige Krystalle aus, welche die Zusammensetzung $2\,C_6H_4OHCONH_2 + HCl$ besitzen, sich übrigens ebenso leicht wie die aus dem trocknen Amide entstehende Verbindung zersetzen.

Schliesslich möge eine kurze Beschreibung des Oxybenzamids folgen. Dasselbe bildet sich leicht durch blosses Stehenlassen des Oxybenzoësäureäthers mit conc. Ammoniakflüssigkeit, worin sich der Aether leicht löst. Beim Abdampfen erhält man dann eine braune Krystallmasse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Das Oxybenzamid bildet farblose, dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 167° (uncorr.), löst sich etwas in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether; es ist so gut wie unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Christiania, Universitäts-Laboratorium, Juni 1880.

Analyse des Kanizer- oder Kainzenbrunnens;

von

Franz Hulwa.

Unweit Partenkirchen im Partnachthale im Bayerischen Hochgebirge entspringen aus den Kalkfelsen und dolomitischen Gesteinen des Eselsrücken (4180′), unter welchen ein an Eisen- und Bleierzen, Schwefelkiesen und Salzen reicher Schieferthon hinstreicht, u. A. zwei Quellen, welche den Kainzenbrunnen speisen. — Die Quellen scheinen einen gemeinschaftlichen Ursprung zu haben, und kommen stets mit einer Temperatur von 8° zu Tage.

Aeussere Beschaffenheit:

Das Wasser erscheint fast klar; nach einigem Stehen bildet sich ein schwacher flockiger Bodensatz. — Es perlt nicht und erst beim Erhitzen entwickeln sich einige Kohlensäure-Bläschen. — Frisch aus der Quelle riecht das Wasser stets und deutlich nach Schwefelwasserstoff; dieser Geruch verliert sich jedoch allmählich, ohne dass das Wasser eine sichtbare Veränderung erfährt.

Der Geschmack des Wassers ist weich und erinnerte bei einigen Flaschen an denjenigen schwacher Schwefelwässer.

Mikroskopischer Befund:

Die am Boden der Flaschen sich absetzenden Flocken bestehen im Wesentlichen aus Phanerogamen- und Kryptogamenresten nebst organischem Detritus und entstammen wahrscheinlich der Holzfassung des Brunnens. — Organismen können sich im Quell selbst nicht sehr entwickeln, da dieser für jene Gebilde keine Nährlösung bietet.

Chemischer Befund:

Reaction: deutlich alkalisch, nach dem Kochen des Wassers etwas stärker auftretend.

Specifisches Gewicht: 1,00074.

Freie Kohlensäure: nicht vorhanden.

Schwefelwasserstoff: nur in minimalen unwägbaren Mengen.

Die Kainzen-Quelle enthält in 100,000 Theilen = 100 Liter:

a. Veränderliche Bestandtheile.

Organischer Rückstand	1,200 Thle.
Oxydirbarkeit: Bedarf an Sauerstoff . . .	0,288 „
Berechnet auf organische Substanzen . . .	5,683 „
Salpetersaures Ammoniak	0,185 „

Diese veränderlichen Bestandtheile dürften für die Beurtheilung des Werthes des Wassers insofern von untergeordneter Bedeutung sein, als dieselben, wie es wahrschein-

lich ist, in der Holzfassung des Brunnens ganz oder zum Theil ihren Ursprung haben.

b. Mineralische Bestandtheile.

Summa der festen Bestandtheile: Gesammt-Rückstand 58,6 Thle.,

darin:

Natron	31,303 Thle.	Kohlensaures Natron	51,7538 Thle.
Kali	0,4915 „	„ Lithion	0,0057 „
Lithion	0,0023 „	Kohlens. Eisenoxydul	0,1090 „
Kalk	0,5230 „	„ Manganoxydul	0,0124 „
Magnesia	0,4967 „	Schwefelsaures Kali	0,9082 „
Strontian	0,0042 „	„ Natron	0,8675 „
Baryt	unwägbare Spuren	Schwefelsaurer Kalk	1,2700 „
Eisenoxyd	0,075 Thle.	Schwefels. Magnesia	1,4901 „
Manganoxyduloxyd	0,008 „	„ Strontian	0,0070 „
Bleioxyd	0,005 „	Chlornatrium	1,2315 „
Kupferoxyd	0,0082 „	Bromnatrium	0,0026 „
Kieselsäure	1,0000 „	Jodnatrium	0,0053 „
Schwefelsäure	2,646 „	Bleioxyd	0,0050 „
Chlor	0,7472 „	Kupferoxyd	0,0082 „
Brom	0,002 „	Kieselsäure	1,0000 „
Jod	0,0045 „		
Gesammt-Kohlensäure	21,9000 „		
davon halbgebundene in Form von Bicarbonaten	0,3700 „		

Der Blei- und Kupferoxydgehalt lässt sich auf die bezüglichen Erzlager im Partenkirchener Gebirge zurückführen.

Charakteristisch für die Kainzenquelle sind folgende Factoren:

1. Die grosse Weichheit des Wassers.
2. Die verhältnissmässig niedrige Summe der mineralischen Bestandtheile.
3. Das Auftreten minimaler Mengen von Schwefelwasserstoff.
4. Das Nichtvorhandensein freier Kohlensäure.
5. Die Verbindungsform des kohlensauren Natrons, vorwiegend als einfach kohlensaures Salz.
6. Das dominirende Verhältniss des kohlensauren Natrons gegenüber den anderen Bestandtheilen, wie solches ähnlich, jedoch nur annähernd in den Quellen von Fachingen und Preblau auftritt.

Der Kainzenbrunnen steht mit den zu 4—6 hervorgehobenen Eigenschaften einzig unter allen bis dahin bekannten Heilquellen da. Derselbe ist eine ausgesprochen alkalische Quelle.

Wie man ein chemisches Lehr- und Handbuch schreibt;

von

H. Kolbe.

In dem uns nahe liegenden Zeitalter der Chemie, welches mit Recht das „classische“ genannt wird, war Solidität und Gediegenheit, wissenschaftlicher Ernst und Freudigkeit am Forschen und Schaffen, die Signatur der chemischen Experimentaluntersuchungen; auch die chemischen Lehr- und Handbücher — ich nenne hier die von Berzelius, Mitscherlich und Wöhler — waren Musterwerke. Wer dieselben heute liest — sie sind den modernen Chemikern zumeist unbekannt — dem muss die Schärfe der Auffassung, die Klarheit im Denken wie in der schriftlichen Wiedergabe des Gedachten, und die logische Entwicklung, welche das Studiren in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich zu einer fesselnden Lectüre machen, wie anderseits die präcise knappe Darstellung und die geschickte Auswahl des Materials imponiren, wodurch Wöhler's Grundriss der Chemie und seine „practische Uebungen in der chemischen Analyse“ sich auszeichnen, gegenüber der saloppen bis liderlichen Behandlung des Stoffes und der Vernachlässigung der Form in so manchen unserer modernen chemischen Lehrbücher.

Welche Qualitäten muss gegenwärtig ein deutscher Chemiker haben, die ihn befähigen, ein chemisches Lehrbuch zu schreiben, hörte ich unlängst Jemand fragen. Die sarkastische Antwort lautete: Er muss jegliche Befähigung des gebildeten Gelehrten besitzen, doch kann er der allge-

meinen Gymnasialbildung entbehren, auch braucht er seinen Gegenstand nicht zu beherrschen, keine eigenen Ideen zu haben, und das, was er in sich aufnimmt, nicht zu verarbeiten, sondern nur hübsch dem Gedächtniss einzuprägen, um es unverdaut dem Lernenden, dessen Bedürfnisse aus eigener Erfahrung zu kennen auch nicht nöthig ist, wiederzugeben. Er braucht ferner nicht klar und logisch zu denken, nicht correct und verständlich Deutsch zu schreiben; je unverständlicher er sich ausdrückt, desto mehr imponirt er durch den Schein von Gelehrsamkeit. — Aber er muss dem Geschmacke der Zeit huldigen, mit der Menge gehen und seinem Meister blindlings folgen.

Das klingt barock und übertrieben, ist aber leider richtig. Wer daran zweifelt, dem empfehle ich die Lectüre der im Jahre 1880 in zweiter Auflage erschienenen „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ von Dr. V. von Richter, a. o. Professor der Universität Breslau, Verlag von Max Cohen u. Sohn in Bonn. Dieses Buch soll laut Vorrede ein kurzes Lehr- und zugleich ein Handbuch sein; der Verfasser bezweckt damit, eine, wenn auch gedrängte, möglichst vollständige Uebersicht über das ganze Gebiet der organischen Chemie zu geben, alles theoretisch Interessante in möglichster Vollständigkeit zu bringen und den praktischen Bedürfnissen des Laboratoriums Rechnung zu tragen. Es ist, wie man sieht, ein Zwitterding und schon in der Anlage verfehlt.

Folgende kleine Auslese von sachlichen und formalen Ungereimtheiten, von denen das Buch strotzt, reicht hin, die Bildung und Befähigung des Verfassers klar zu stellen. Ich benutze zu dieser Auslese die zweite Auflage, von der man erwarten konnte, dass bei Abfassung derselben die zahlreichen Schäden der ersten Auflage gebessert seien. Das ist indess nur ausnahmsweise geschehen, woraus zu schliessen ist, dass der Verfasser von dem Vorhandensein derselben keine Vorstellung hat. — Es ist zu lesen auf:

Seite 2. — „Durch diese Synthese war die Mitwirkung „besonderer Kräfte bei der Bildung der organischen „Substanzen widerlegt.“

Man kann nicht sagen, die Mitwirkung ist widerlegt, sondern die Annahme, dass besondere Kräfte mitwirken, ist widerlegt.

Ferner: „Die Ausscheidung der organischen Chemie „als besondere Disciplin aus der allgemeinen Chemie „ist nur aus praktischen Rücksichten geboten; sie wird „bedingt (sic!) durch die überaus grosse Zahl der Koh„lenstoffverbindungen und die hohe Durchbildung der „sie umfassenden Lehren."

Das ist kein Deutsch und nicht verständlich. Der Verfasser braucht hier wie anderwärts das Wort „bedingen" in durchweg falscher Bedeutung. — Von der hohen Durchbildung der Lehren der organischen Chemie ist nicht viel zu rühmen. Der Verfasser, welcher von den Aufgaben und Zielen der wissenschaftlichen Chemie selbst nichts weiss, spricht das einem Anderen, auf dessen Worte er schwört, gedankenlos nach.

S. 12. — „Auf Grund der atomistischen Molecular„theorie tritt ferner die Aufgabe heran, die atomistische „Molecularformel der gegebenen Substanz festzustellen."

Das ist wieder kein Deutsch und unverständlich.

S. 15. — „Unter specifischen Gewichten versteht man „die relativen absoluten (sic!) Gewichte gleicher „Volume. Um bestimmte Zahlen zu erhalten, nimmt „man das Gewicht eines Volums irgend eines Körpers „als Einheit an."

Das schreibt ein deutscher Universitätsprofessor für Chemie in erster und zweiter Auflage seines Buches!

S. 24. — „Die eigentliche Isomerie kann nur aus einer „verschiedenen Gruppirung der elementaren Atome im „Molekül hergeleitet werden. Das wirkliche Stattfinden „einer verschiedenartigen Gruppirung ergiebt sich dar„aus, dass in den isomeren Verbindungen ganz ver„schiedene Atome und Atomgruppen eines Austausches „oder einer Abspaltung fähig sind. Es ergiebt sich „mithin (Logik!) die weitere Aufgabe, die chemische

„Gruppirung der Atome im Molekül, die chemische „Constitution der Verbindungen festzustellen — als „einen Ausdruck für ihr ganzes chemisches Verhalten."

So unklar, unlogisch und confus schreibt kein Quartaner! Mit gleich unverständlichem Geplauder sind die zwei folgenden Seiten gefüllt. Dahin gehört insbesondere das, was v. Richter S. 25 über die Strukturverhältnisse der anorganischen Chemie vorbringt, ferner folgender Passus:

S. 25. — „Die Kohlenstoffatome verhalten sich zu „allen andern Elementen constant vierwerthig — ein „Verhalten, welches in der Stellung des Kohlenstoffs „im periodischen System der Elemente seinen Ausdruck „findet (?!). Die einzige Verbindung, in welcher der Koh„lenstoff scheinbar (sic!) zweiwerthig wirkt, ist das Koh„lenoxyd; zweifellos wird aber die Existenz dieser Ver„bindung durch die Natur des Sauerstoffs bedingt."

Dieser letzte Satz ist eine, dem Verfasser wohl selbst unverständliche Verlegenheitsphrase. Professor v. Richter gehört zu den Chemikern, welche gedankenlos nachschreiben, was ihr Orakel: Kekulé vorschreibt. Letzterer hat decretirt, der Kohlenstoff soll nur vierwerthig sein, unbekümmert darum, dass derselbe, nicht wie v. Richter sich ausdrückt, scheinbar, sondern unwiderlegbar als zweiwerthiges Element im Kohlenoxyd fungirt. v. Richter ist zu sehr gewöhnt, sich des eigenen Urtheils zu begeben, und auf Kekulé's Dogmen zu schwören, um bei dem Conflicte dieser Dogmen mit den Thatsachen letzteren eine Bedeutung einzuräumen.

S. 25. — „Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs „sind gleichwerthig (auch Dogma!). Bindet man die „vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms an andere Ele„mente oder Gruppen, so ist für jede Verbindung glei„cher Zusammensetzung nur je ein Körper möglich. „Für die Formeln: CH_3Cl etc. sind keine Isomeren „bekannt."

Was heisst: für die Formeln ... sind keine Isomeren

bekannt? und wie fange ich es an, die vier Affinitätseinheiten eines Kohlenstoffatoms an andere Elemente zu binden?

S. 26. — „Hierbei hat es sich schon jetzt erwiesen, „dass gewisse Atomgruppirungen nicht existenzfähig „erscheinen."

Welches Deutsch!

S. 31. — „Zweifellos steht es fest, dass die Möglich-„keit der sog. freien Valenz eines Kohlenstoffatoms „bedingt ist durch die freie Valenz eines anderen Koh-„lenstoffatoms, welches direct mit dem ersteren ver-„bunden ist. Sollten in Zukunft neue Isomere entdeckt „werden, so könnte die Hypothese von einer möglichen „Zweiwerthigkeit des Kohlenstoffs Berechtigung finden."

Aus diesem unverständlichen Dictum geht das wenigstens deutlich hervor, dass v. Richter die Annahme eines zweiwerthigen Kohlenstoffs S. 31 schon nicht mehr so verwirft, wie sechs Seiten vorher.

S. 31. — „Da alle Thatsachen dafür sprechen, dass „die vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind, „so können Isomerien bei gleichem Kohlenstoffkern „nur dadurch entstehen, dass die eintretenden Elemente „sich an relativ verschiedene Kohlenstoffatome bin-„den, oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, verschie-„dene chemische Orte einnehmen."

Man muss sich auf's Rathen legen, um den Sinn dieser Worte zu verstehen. Das Gleiche gilt von folgendem Satz:

S. 33. — „Gesetz der paaren Atomzahlen. In „jeder Kohlenstoffverbindung ist die Summe der un-„paarwerthigen (sic!) Elemente (der einwerthigen und „dreiwerthigen) eine paare Zahl.... Dieses zuerst empi-„risch gefundene Gesetz, welches zur Aufstellung der „chemischen Formeln von Wichtigkeit ist, erklärt sich „sehr einfach aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs, „und der Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen „Affinitätseinheiten zu binden."

Die Worte: „die Eigenschaft der Elemente, sich nach einzelnen Affinitätseinheiten zu binden" sind eine schaale,

unverständliche, (gelehrt klingende) Phrase. Das Gleiche gilt von dem, was Hr. v. Richter ein Gesetz nennt, dass in jeder Kohlenstoffverbindung die Summe der darin vorhandenen ein- und dreiwerthigen Elemente eine paare Zahl sei. Derselbe hätte dieses Naturgesetz kürzer so ausdrücken können: „die Zahl vier (resp. zwei) ist eine paare Zahl."

S. 34. — „Zwei- und vierwerthige Radicale können in „so fern frei auftreten, als sich die Kohlenstoffatome „mit weiteren Valenzen zu binden vermögen."

Diese Worte stehen im gross gedruckten Texte, gehören also (nach dem Vorworte S. IV) nicht dem Handbuch, sondern dem kurzen Lehrbuch an, und sind für den Studirenden bestimmt. Ich bedaure den Studirenden, welcher sich abquält, den Sinn davon zu errathen.

S. 35. — „Die die unitäre Formel C_3H_8O definirende „(sic!) rationelle Formel $C_3H_7.OH$ drückt aus, dass „der gegebene Körper ein Alkohol ist, die Hydroxyl„gruppe enthält. Löst man ferner das Radical C_3H_7 „seiner Structur nach auf, so findet man, dass es zwei „Structurformeln für $C_3H_7.OH$ giebt."....

„Für jede chemische Verbindung ist nur eine ausführ„liche Structurformel möglich. Der Einfachheit wegen „schreibt man gewöhnlich abgekürzte rationelle „Formeln, welche nur die Gruppirung einiger Atome „ausdrücken; hierbei wird die Structur der unaufge„lösten Gruppe, des Radicals, entweder als bekannt „vorausgesetzt (daher (!) die verschiedene Benennung „der Radicale) oder sie bedarf einer weiteren Fest„stellung."

Das schreibt ein deutscher Universitäts-Professor!

S. 48. — „Die Bezeichnung der ersten Classe" — Fettverbindungen — „stammt daher, dass die zu der„selben gehörenden Fette und eine grosse Reihe von „ihnen sich ableitende Verbindungen zuerst bekannt „waren. Bezeichnender ist es, diese Körper Sumpf-

„gas- oder Methan-Derivate zu benennen, da die-
„selben sich alle von dem Methan deriviren lassen."

Herr v. Richter scheint diese Stylprobe für correct zu halten, da er sie aus der ersten in die zweite Auflage seines Buches hat übergehen lassen.

S. 99. — „Die Säuren charakterisiren sich durch die
„Carboxyl genannte Gruppe CO.OH, deren Wasser-
„stoff leicht durch Metalle vertreten werden kann. Die
„mit der Hydroxylgruppe OH verbundenen Gruppen
„(wie $CH_3.CO$, Acetyl) werden Säureradicale genannt;
„ähnlich den Alkoholradicalen vermögen sie weitere
„verschiedenartige Verbindungen zu bilden."

Diese Worte stehen wieder im gross gedruckten Texte und sollen dem jungen Studirenden verständlich sein! — Das Wort „Gruppe", welches darin dicht hinter einander drei Male vorkommt, und ganz überflüssig ist, gehört zu den Modeworten der modernen Chemie. Es wiederholt sich besonders in von Richter's Buch bei unnöthigem Gebrauch so unzählige Male, dass mit Weglassung desselben mindestens ein Druckbogen hätte gespart werden können.

S. 111. — „Der Alkohol absorbirt sehr energisch
„Wasser aus der Luft. Beim Mengen mit Wasser
„findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren
„Maximum bei dem der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ ent-
„sprechenden Procentgehalt liegt."

Das Maximum der Contraction liegt bei einem Procentgehalte! welches Deutsch!

Wunderbare Dinge lernt der Leser von S. 141—144 bezüglich der Sulfonsäuren als Verbindungen der unsymmetrischen schwefligen Säure ff. Das Aethylsulfonchlorid nennt der Verfasser ebendaselbst ein Chloranhydrid!

S. 161. — „Die den primären und secundären Aminen
„und Phosphinen entsprechenden Verbindungen des
„Arsens, wie $As(CH_3)H_2$ und $As(CH_3)_2H$ sind, ähn-
„lich wie bei den Metallen (welches Deutsch!) nicht
„existenzfähig."

Warum nicht? wie, wenn morgen diese Verbindungen,

denen Herr v. Richter die Möglichkeit der Existenz abspricht, entdeckt werden? — Derselbe bereichert wenige Zeilen weiter die Chemie mit einer neuen Classe von Metallen, nämlich mit den „basischen Metallen".

S. 162. — „Die tertiären Arsine entstehen bei der „Einwirkung der Zinkradicale auf Arsentrichlorid."

Der Verfasser nennt wiederholt das Zinkmethyl, Zinkäthyl etc., welche doch gesättigte Verbindungen sind, „Zinkradicale".

S. 163. — „Das Triäthylarsin ist eine in Wasser lös„liche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit."

Steht in erster und zweiter Auflage gedruckt.

S. 163. — „Das Kakodylchlorid verhält sich wie ein „basisches Chlorid und bildet mit $PtCl_4$ ein unlösliches „Doppelsalz."

Unter „basischen Chloriden" versteht man allgemein die Chloride mehrwerthiger Metalle, welche einen Theil des Chlors durch Sauerstoff substituirt enthalten, d. i. basische Oxychloride. Dazu gehört das Kakodylchlorid nicht.

S. 171. — „Für die Metalle der Gruppen des Kaliums, „Calciums .... sind keine metallorganischen Verbin„dungen bekannt."

Der Verfasser sagt: „für die Metalle" statt „von den Metallen", hat auch in der Eile des Niederschreibens nicht bedacht, dass Kalium- und Natriumäthyl von Wanklyn dargestellt sind, wenn auch nicht frei von Zinkäthyl, wie er sogar selbst wenige Zeilen weiter berichtet.

S. 172. — „Die Zinkverbindungen mit zwei Alkylen „erhält man ff."

Der Verfasser nennt u. A. das Zinkäthyl eine Verbindung mit zwei Alkylen. Jeder Andere wird darunter Verbindungen des Zinks mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen verstehen.

S. 175. — „Bei der Einwirkung von Säuren (auf Di„äthylquecksilber) wird eine Alkoholgruppe abgetrennt."

Was heisst hier Alkoholgruppe? Ein Atom Aethyl wird abgetrennt. Der Verfasser eines Lehrbuches darf, zumal in dem für Anfänger bestimmten (gross gedruckten) Texte, nicht so unüberlegt schreiben.

S. 177. — „Für das Thallium sind nur die Diäthyl-„verbindungen bekannt."

Ich erlaube mir, den Verfasser darauf aufmerksam zu machen, dass man nicht sagt, eine Verbindung ist für ein Metall, sondern von einem Metall bekannt.

S. 181. — „Die Aldehyde und Ketone charakterisiren „sich (sic!) durch die in ihnen enthaltene Gruppe CO".

Welches Deutsch!

S. 213. — „Ihrer Structur nach HOC.OH ist die „Ameisensäure zugleich Säure und Aldehyd; sie ent-„hält die Aldehydgruppe COH."

Diese nichtssagende Phrase fällt Hr. v. Richter nicht allein zur Last, er hat sie Anderen nachgeschrieben, ohne zu bedenken, dass man mit gleichem Rechte von der Essigsäure sagen kann, sie ist zugleich Säure und Alkohol, da sie Methyl enthält, oder vom Anilin, es ist zugleich Ammoniak und Carbolsäure, weil sie deren Radical, Phenyl, enthält. Dahin führt die Philosophie der inexacten modernen Chemie.

S. 311. — „Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine „Hydroxylgruppe fest zu binden.... Fester ist die „Bindung zweier Hydroxyle an ein Kohlenstoffatom, „wenn das benachbarte Kohlenstoffatom mit negativen „Elementen gebunden ist!

S. 312. — „Mit der Zahl der in einer Verbindung „enthaltenen OH-Gruppe wächst die Löslichkeit der-„selben in Wasser, während die Löslichkeit in Aether „abnimmt; ferner tritt ein süsser Geschmack „ein (!) ff."

S. 314. — „Das Methylenglycol ist nicht bekannt und „nicht existenzfähig."

Woher weiss das Hr. v. Richter so bestimmt?

S. 464. — „Unter Kohlenhydraten versteht man eine „Reihe von Verbindungen mit 6 und 12 Atomen Koh„lenstoff, in welchen das Verhältniss von Wasserstoff „und Sauerstoff dasselbe ist, wie im Wasser.“

Wir wissen nicht, ob Stärke, Dextrin u. a. 6, 12, 18 oder 24 Atome Kohlenstoff im Moleküle enthalten!

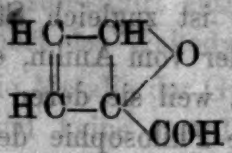
S. 464. — „Die Aldehydnatur (sic) (des Traubenzuckers, „Fruchtzuckers ff.) zeigt sich auch darin, dass sie aus „ammoniakalischer Silberlösung Silber reduciren.“

Was heisst „Aldehydnatur“?

S. 467. — „Die Milchsäuregährung wird durch Bac„terien bedingt.“

Nicht bedingt, sondern bewirkt. Bedingung für die Milchsäuregährung ist die Anwesenheit der Bacterien.

S. 481 ist für das Furfurol, von dessen chemischer Constitution wir zur Zeit Nichts wissen, mit unverfrorener, die heutige Chemie charakterisirender Sicherheit folgende Structurformel gegeben:



Das ist ein wahrer Rattenkönig von Bindungen, und bestätigt, was ich unlängst monirte, dass die modernen Chemiker es sich ausserordentlich leicht machen mit ihrem Urtheil über die chemische Constitution der Verbindungen. Herrn von Richter, welcher obige Structurformel nicht selbst erfunden, sondern Anderen nachgeschrieben hat, kümmert es wenig, dass diese Formel (ohne Commentar) ganz sinnlos ist.

S. 484. — „Die grosse Reihe der aromatischen Ver„bindungen unterscheidet sich im Allgemeinen von den „Fettkörpern durch einen relativ grösseren Kohlenstoff„gehalt, wie auch durch verschiedene charakteristi„sche Eigenthümlichkeiten in ihrem ganzen „chemischen Charakter“ (sic!).

S. 485. — „Alle aromatischen Verbindungen leiten „sich von einem gemeinsamen, aus 6 Kohlenstoffatomen „bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung „das Benzol darstellt."

Benzolkern nennt Hr. von Richter hier die unter einander verbunden gedachten sechs Kohlenstoffatome des Benzols. Was soll man nun dazu sagen, dass derselbe, sogar im gross gedruckten, zur Belehrung der Studirenden bestimmten Texte, mit dem Worte „Benzolkern" ausserdem noch alles mögliche Andere benennt? S. 506 steht: „im Benzolkern sind die Halogenatome sehr fest gebunden". Also besteht sein Benzolkern nicht blos aus sechs Kohlenstoffatomen, sondern es enthält auch Halogene! — Ja, der Benzolkern (die sechs Kohlenstoffatome?) lässt sich nach v. Richter (S. 506) durch Chlor und Brom substituiren! Und nicht blos der Benzolkern, sondern auch die Seitenketten sollen sich durch die Haloide substituiren lassen. — Hat Herr v. Richter wohl bedacht, dass das Produkt solcher Substitution durch Chlor „Chlor" ist?

S. 568 u. S. 571 steht: „Durch Ersetzung von Wasser- „stoff im Benzolkern ff." und: „in den Phenolen kann „der Wasserstoff des Benzolkerns ff."

Also enthält v. Richter's Benzolkern ausser den sechs Kohlenstoffatomen auch Wasserstoff. Was ist denn nun eigentlich sein Benzolkern? — Er verwechselt nicht blos Benzolkern mit Benzol, sondern versteht auch noch Weiteres darunter, denn Seite 579 steht: „Der Benzolkern der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituirt werden." Was v. Richter unter Benzolkern der Nitrophenole, welcher sich leicht durch Halogene substituiren lässt, verstanden haben will, ist absolut nicht zu errathen. Aber das ist gewiss, dass solche liderliche Confusion weder in einem Lehr-, noch in einem Hand-, noch in einem Laboratoriumsbuche vorkommen darf.

Die citirten Stellen sind mir beim flüchtigen Durchgehen des Buches aufgestossen. Wer sich die Mühe giebt, dasselbe genauer anzusehen, wird finden, dass fast jede Seite Unge-

reimtheiten und grobe sachliche Fehler, wie grobe Verstösse gegen die Form enthält.

Da Niemand gegen diese Verwilderung in der Chemie die Stimme erhebt, so fühle ich mich berufen, dagegen zu protestiren, und öffentlich auszusprechen, dass die „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ von Dr. von Richter, durch welche der Verfasser documentirt, dass es ihm an der zur Abfassung eines solchen Werkes erforderlichen chemischen, wie auch allgemeinen Bildung fehlt, der deutschen chemischen Literatur nicht zur Ehre gereicht.

Leipzig, im Juli 1880.

Curiosum.

Für das nächste Wintersemester sind an der Münchener Universität vom Privatdocenten Otto Fischer Vorlesungen über „Aromatische Chemie“ angekündigt. — Man ist gespannt darauf, ob derselbe im darauf folgenden Semester Vorlesungen über „fette Chemie“ anzeigen wird.

Es steht nach diesem Vorgange zu gewärtigen, dass demnächst von einem noch moderneren Chemiker „alkalische und saure Chemie“ (Chemie der Alkalien und der Säuren) angekündigt wird.

Leipzig, 2. August 1880. H. K.

Volumchemische Studien;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

III. Ueber Massenwirkung des Wassers.

Schon im Jahre 1847 wies H. Rose auf die wichtige Rolle hin, welche die Massenwirkung des Wassers bei chemischen Reactionen spielt und zeigte an einer langen Reihe von Beispielen[1]), dass das bis dahin als „indifferent" angesehene Wasser sehr merkbare Affinitätskräfte entfalten kann. Einer der ersten von Rose untersuchten Vorgänge ist die progressive Zerlegung der sauren Sulfate durch steigende Wassermengen, die bis zur völligen Scheidung in freie Säure und neutrales Salz führt. Durch die späteren thermochemischen Untersuchungen von J. Thomsen[2]) und M. Berthelot[3]) haben wir eine genauere Kenntniss des Ganges dieser Zersetzung erlangt; auch die Grösse derselben konnte ich in jüngster Zeit annähernd bestimmen.[4]) Die nachstehenden Untersuchungen beziehen sich auf eine dieser Reactionen, auf die Wechselwirkung zwischen schwefelsaurem Natron, Schwefelsäure und Wasser und sind mittelst der volumchemischen Methode nach folgendem Schema ausgeführt worden.

Vom schwefelsauren Natron wurden vier Lösungen hergestellt, in denen je ein Atom (= 142 Grm.) Na_2SO_4 zu ein, zwei, drei und vier Kilogrammen Flüssigkeit gelöst war; sie sollen fortan mit Na_2SO_4 (1), Na_2SO_4 (2), Na_2SO_4 (3) und Na_2SO_4 (4) bezeichnet werden. Die Lösung Na_2SO_4 (1) mit 14,2 % Salz war bei 20° nahezu gesättigt. Ebenso fertigte ich vier entsprechende Lösungen von Schwefelsäure H_2SO_4 (1),

[1]) Pogg. Ann. **82**, 545 ff. (1847).
[2]) Das. **138**, 72 (1869).
[3]) Ann. chim. phys. [4] **29**, 433 (1873).
[4]) Dies. Journ. [2] **19**, 483 (1879).

H_2SO_4 (2), H_2SO_4 (3) und H_2SO_4 (4). Jede Natronsulfatlösung wurde mit jeder Schwefelsäurelösung in den fünf Verhältnissen

$$Na_2SO_4 + \tfrac{1}{3} H_2SO_4$$
$$Na_2SO_4 + \tfrac{1}{2} H_2SO_4$$
$$Na_2SO_4 + H_2SO_4$$
$$Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4$$
$$Na_2SO_4 + 3\,H_2SO_4$$

verbunden, so dass im Ganzen 80 Combinationen zu untersuchen waren. Die Bestimmungen wurden in gewohnter Weise doppelt ausgeführt.

Die nachfolgenden Tabellen sind ganz wie früher geordnet; es folgen auf einander: 1) die chemische Formel, 2) das specifische Volum, 3) die Summe der Volume der Componenten oder das Volum vor der Reaction, 4) das Volum nach der Reaction, 5) die Differenz 4 — 3 oder die Ausdehnung. Negative Werthe bedeuten Contraction.

Tab. I. Urlösungen.

No. 1.	Na_2SO_4 (1)	0,882158	882,160
„ 2.	„	0,882156	
„ 3.	„	0,882167	
„ 4.	Na_2SO_4 (2)	0,938901	1877,772
„ 5.	„	0,938884	
„ 6.	„	0,938873	
„ 7.	Na_2SO_4 (3)	0,958623	2875,893
„ 8.	„	0,958639	
„ 9.	Na_2SO_4 (4)	0,968743	3874,928
„ 10.	„	0,968733	
„ 11.	„	0,968720	
„ 12.	Na_2SO_4 (8)	0,984124	7873,032
„ 13.	„	0,984134	
„ 14.	Na_2SO_4 (16)	0,991984	15871,768
„ 15.	„	0,991987	
„ 16.	H_2SO_4 (1)	0,937823	937,811
„ 17.	„	0,937808	
„ 18.	„	0,937803	
„ 19.	H_2SO_4 (2)	0,968318	1936,634
„ 20.	„	0,968318	
„ 21.	„	0,968314	
„ 22.	H_2SO_4 (3)	0,978627	2935,889
„ 23.	„	0,978622	
„ 24.	„	0,978640	

No. 25.	H_2SO_4 (4)	0,983855	3935,420	
„ 26.	„	0,983866		
„ 27.	„	0,983843		
„ 28.	H_2SO_4 (8)	0,991724	7933,784	
„ 29.	„	0,991722		
„ 30.	H_2SO_4 (16)	0,995751	15931,924	
„ 31.	„	0,995738		

Die Lösungen 12—15 und 28—31 wurden nicht zu weiteren Versuchen benutzt; ihr Volum ist zum Zwecke späterer Rechnungen bestimmt worden.

Tab. II. Na_2SO_4 (1) + n H_2SO_4 (1).

No. 32.	n = 1/3	0,898308	1194,76	1197,74	2,98
„ 33.	„	0,898323		1197,76	3,00
„ 34.	n = 1/2	0,903552	1351,07	1355,33	4,26
„ 35.	„	0,903531		1355,30	4,23
„ 36.	n = 1	0,913275	1819,97	1826,55	6,58
„ 37.	„	0,913271		1826,54	6,57
„ 38.	n = 2	0,922033	2757,78	2766,10	8,32
„ 39.	„	0,922039		2766,12	8,34
„ 40.	n = 3	0,926167	3695,59	3704,67	9,08
„ 41.	„	0,926148		3704,59	9,00

Tab. III. Na_2SO_4 (1) + n H_2SO_4 (2).

No. 42.	n = 1/3	0,917622	1527,71	1529,37	1,66
„ 43.	„	0,917635		1529,39	1,68
„ 44.	n = 1/2	0,926531	1850,48	1853,06	2,58
„ 45.	„	0,926536		1853,07	2,59
„ 46.	n = 1	0,941048	2818,59	2823,14	4,55
„ 47.	„	0,941024		2823,07	4,48
„ 48.	n = 2	0,952214	4755,42	4761,07	5,65
„ 49.	„	0,952231		4761,16	5,74
„ 50.	n = 3	0,956887	6692,06	6698,21	6,15
„ 51.	„	0,956894		6698,26	6,20

Tab. IV. Na_2SO_4 (1) + n H_2SO_4 (3).

No. 52.	n = 1/3	0,930737	1860,79	1861,47	0,68
„ 53.	„	0,930727		1861,45	0,66
„ 54.	n = 1/2	0,940595	2350,11	2351,49	1,38
„ 55.	„	0,940600		2351,50	1,39
„ 56.	n = 1	0,955240	3818,05	3820,96	2,91
„ 57.	„	0,955265		3821,06	3,01

No. 58.	n = 2	0,965426	6753,94	6757,98	4,04
„ 59.	„	0,965421		6757,95	4,01
„ 60.	n = 3	0,969416	9689,83	9694,16	4,33
„ 61.	„	0,969437		9694,37	4,54

Tab. V. Na_2SO_4 (1) + n H_2SO_4 (4).

No. 62.	n = 1/3	0,940238	2193,97	2193,89	—0,08
„ 63.	„	0,940245		2193,91	—0,06
„ 64.	n = 1/2	0,950092	2849,87	2850,28	+0,41
„ 65.	„	0,950125		2850,38	+0,51
„ 66.	n = 1	0,963893	4817,58	4819,47	1,89
„ 67.	„	0,963912		4819,56	1,98
„ 68.	n = 2	0,972892	8753,00	8756,03	3,03
„ 69.	„	0,972881		8755,93	2,93
„ 70.	n = 3	0,976291	12688,42	12691,78	3,36
„ 71.	„	0,976297		12691,86	3,44

Tab. VI. Na_2SO_4 (2) + n H_2SO_4 (1).

No. 72.	n = 1/2	0,940211	2190,38	2193,83	3,45
„ 73.	„	0,940210		2193,82	3,44
„ 74.	n = 1/2	0,940612	2346,68	3351,53	4,85
„ 75.	„	0,940632		2351,43	4,75
„ 76.	n = 1	0,941036	2815,58	2823,11	7,53
„ 77.	„	0,941057		2823,17	7,59
„ 78.	n = 2	0,940822	3753,39	3763,29	9,90
„ 79.	„	0,940818		3763,27	9,88
„ 80.	n = 3	0,940389	4691,21	4701,95	10,74
„ 81.	„	0,940389		4701,95	10,74

Tab. VII. Na_2SO_4 (2) + n H_2SO_4 (2).

No. 82.	n = 1/3	0,947398	2523,34	2526,39	2,95
„ 83.	„	0,947427		2526,47	3,13
„ 84.	n = 1/2	0,950154	2846,08	2850,46	4,38
„ 85.	„	0,950137		2850,41	4,33
„ 86.	n = 1	0,955248	3814,41	3820,99	6,58
„ 87.	„	0,955254		3821,02	6,61
„ 88.	n = 2	0,959926	5751,04	5759,56	8,52
„ 89.	„	0,959919		5759,51	8,47
„ 90.	n = 3	0,962116	7687,67	7696,93	9,26
„ 91.	„	0,962098		7696,78	9,11

Tab. VIII. Na_2SO_4 (2) + n H_2SO_4 (3).

No. 92.	n = 1/3	0,953035	2856,40	2859,10	2,70
„ 93.	„	0,953064		2859,19	2,79

No. 94.	$n = 1/2$	0,956997	3345,72	3349,48	3,76
„ 95.	„	0,957021		3349,57	3,85
„ 96.	$n = 1$	0,963910	4813,66	4819,55	5,89
„ 97.	„	0,963911		4819,55	5,89
„ 98.	$n = 2$	0,969624	7749,55	7756,99	7,44
„ 99.	„	0,969622		7756,98	7,43
„ 100.	$n = 3$	0,972136	10685,44	10693,50	8,06
„ 101.	„	0,972145		10693,60	8,16

Tab. IX. Na_2SO_4 (2) + nH_2SO_4 (4).

No. 102.	$n = 1/3$	0,957578	3189,58	3191,92	2,34
„ 103.	„	0,957574		3191,91	2,33
„ 104.	$n = 1/2$	0,962181	3845,48	3848,72	3,24
„ 105.	„	0,962174		3848,70	3,22
„ 106.	$n = 1$	0,969690	5813,19	5818,14	4,95
„ 107.	„	0,969726		5818,36	5,17
„ 108.	$n = 2$	0,975514	9748,61	9755,14	6,53
„ 109.	„	0,975509		9755,09	6,48
„ 110.	$n = 3$	0,977928	13684,03	13691,00	6,97
„ 111.	„	0,977929		13691,01	6,98

Tab. X. Na_2SO_4 (3) + nH_2SO_4 (1).

No. 112.	$n = 1/3$	0,957556	3188,50	3191,85	3,35
„ 113.	„	0,957577		3191,92	3,42
„ 114.	$n = 1/2$	0,956975	3344,80	3349,41	4,61
„ 115.	„	0,956994		3349,48	4,68
„ 116.	$n = 1$	0,955251	3813,70	3821,00	7,30
„ 117.	„	0,955245		3820,98	7,28
„ 118.	$n = 2$	0,952230	4751,52	4761,15	9,63
„ 119.	„	0,952233		4761,17	9,65
„ 120.	$n = 3$	0,949984	5689,33	5699,90	10,57
„ 121.	„	0,949975		5699,85	10,52

Tab. XI. Na_2SO_4 (3) + nH_2SO_4 (2).

No. 122.	$n = 1/3$	0,961287	3521,44	3524,72	3,28
„ 123.	„	0,961300		3524,77	3,33
„ 124.	$n = 1/2$	0,962196	3844,21	3848,78	4,57
„ 125.	„	0,962188		3848,75	4,54
„ 126.	$n = 1$	0,963900	4812,53	4819,50	6,97
„ 127.	„	0,963908		4819,54	7,01
„ 128.	$n = 2$	0,965452	6749,16	6758,16	9,00
„ 129.	„	0,965463		6758,24	9,08
„ 130.	$n = 3$	0,966190	8685,80	8695,71	9,91
„ 131.	„	0,966202		8695,82	10,02

Tab. XII. Na_2SO_4 (3) + n H_2SO_4 (3).

No. 132.	n = 1/3	0,964402	3854,52	3857,61	3,09
„ 133.	„	0,964445		3857,78	3,26
„ 134.	n = 1/2	0,966267	4343,84	4348,20	4,36
„ 135.	„	0,966254		4348,14	4,30
„ 136.	n = 1	0,869713	5811,78	5818,28	6,50
„ 137.	„	0,969716		5818,30	6,52
„ 138.	n = 2	0,972888	8747,67	8755,99	8,32
„ 139.	„	0,972881		8755,93	8,26
„ 140.	n = 3	0,974400	11683,56	11692,80	9,24
„ 141.	„	0,974399		11692,79	9,23

Tab. XIII. Na_2SO_4 (3) + n H_2SO_4 (4).

No. 142.	n = 1/3	0,967064	4187,70	4190,62	2,92
„ 143.	„	0,967035		4190,48	2,78
„ 144.	n = 1/2	0,969511	4843,60	4847,55	3,95
„ 145.	„	0,969512		4847,56	3,96
„ 146.	n = 1	0,973894	6811,31	6817,26	5,95
„ 147.	„	0,973915		6817,40	6,09
„ 148.	n = 2	0,977684	10746,73	10754,52	7,79
„ 149.	„	0,977672		10754,39	7,66
„ 150.	n = 3	0,979348	14682,15	14690,22	8,07
„ 151.	„	0,979364		14690,46	8,31

Tab. XIV. Na_2SO_4 (4) + n H_2SO_4 (1).

No. 152.	n = 1/3	0,967054	4187,53	4190,56	3,03
„ 153.	„	0,967050		4190,55	3,02
„ 154.	n = 1/2	0,966225	4343,85	4348,01	4,16
„ 155.	„	0,966244		4348,10	4,25
„ 156.	n = 1	0,963886	4812,74	4819,43	6,69
„ 157.	„	0,963912		4819,56	6,81
„ 158.	n = 2	0,959926	5750,55	5759,56	9,01
„ 159.	„	0,959914		5759,48	8,93
„ 160.	n = 3	0,956888	6688,36	6698,22	9,86
„ 161.	„	0,956900		6698,30	9,94

Tab. XV. Na_2SO_4 (4) + n H_2SO_4 (2).

No. 162.	n = 1/3	0,969338	4520,47	4523,58	3,11
„ 163.	„	0,969512		4523,62	3,15
„ 164.	n = 1/2	0,969512	4843,25	4847,56	4,31
„ 165.	„	0,969507		4847,54	4,29
„ 166.	n = 1	0,969718	5811,56	5818,31	6,75
„ 167.	„	0,969710		5818,26	6,70

No. 168.	n = 2	0,969628	7748,19	7757,02	8,83
„ 169.	„	0,969614		7756,91	8,72
„ 170.	n = 3	0,969443	9684,83	9694,43	9,60
„ 171.	„	0,969454		9694,54	9,71

Tab. XVI. $Na_2SO_4(4) + nH_2SO_4(3)$.

No. 172.	n = 1/3	0,971334	4853,56	4856,67	3,11
„ 173.	„	0,971341		4856,71	3,15
„ 174.	n = 1/2	0,972228	5342,87	5347,25	4,38
„ 175.	„	0,972190		5347,04	4,17
„ 176.	n = 1	0,973910	6810,82	6817,37	6,55
„ 177.	„	0,973887		6817,21	6,39
„ 178.	n = 2	0,975496	9746,71	9754,96	8,25
„ 179.	„	0,975509		9755,09	8,38
„ 180.	n = 3	0,976293	12682,64	12691,81	9,17
„ 181.	„	0,976312		12692,06	9,41

Tab. XVII. $Na_2SO_4(4) + nH_2SO_4(4)$.

No. 182.	n = 1/3	0,973076	5186,73	5189,74	3,01
„ 183.	„	0,973074		5189,73	3,00
„ 184.	n = 1/2	0,974459	5842,64	5846,75	4,11
„ 185.	„	0,974461		5846,77	4,13
„ 186.	n = 1	0,977073	7810,35	7816,58	6,23
„ 187.	„	0,977065		7816,52	6,17
„ 188.	n = 2	0,979478	11745,77	11753,74	7,97
„ 189.	„	0,979473		11753,68	7,91
„ 190.	n = 3	0,980609	15681,19	15689,74	8,55
„ 191.	„	0,980620		15689,92	8,73

Um die Uebersicht der gewonnenen Werthe der Volumänderungen zu erleichtern, stelle ich dieselben in etwas anderer Ordnung zusammen. Es sind nämlich in den folgenden Tabellen die Volumänderungen solcher Combinationen vereinigt, welche gleiches Verhältniss zwischen schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure haben. Es sind dies die unter *d* stehenden Zahlen. Die daneben unter *s* verzeichneten Zahlen bedeuten das Gewicht der Lösung in Kilogrammen, wenn das des schwefelsauren Natrons in derselben gleich 142 Grm. (= 1 Mol. Na_2SO_4) gesetzt wird. Sie berechnen sich einfach aus den Verdünnungsgraden und den verhältnissmässigen Antheilen der Componenten. $Na_2SO_4(2) + 1/3\ H_2SO_4(4)$ hat z. B. das Gesammtgewicht $2 + 1/3 \cdot 4 = 3\,1/3$ Kgrm. Die Werthe *s* drücken somit den Grad der Verdünnung aus.

Tab. XVIII. Na_2SO_4 (m) + $^1/_3 H_2SO_4$ (n).

	n = 1		n = 2		n = 3		n = 4	
	s	*d*	*s*	*d*	*s*	*d*	*s*	*d*
m = 1	$1^1/_3$	2,99	$1^2/_3$	1,67	2	0,67	$2^1/_3$	—0,07
m = 2	$2^1/_3$	3,45	$2^2/_3$	3,04	3	2,75	$3^1/_3$	2,34
m = 3	$3^1/_3$	3,39	$3^2/_3$	3,30	4	3,17	$4^1/_3$	2,85
m = 4	$4^1/_3$	3,02	$4^2/_3$	3,13	5	3,13	$5^1/_3$	3,00

Tab. XIX. Na_2SO_4 (m) + $^1/_2 H_2SO_4$ (n).

m = 1	$1^1/_2$	4,24	2	2,59	$2^1/_2$	1,39	3	0,46
m = 2	$2^1/_2$	4,80	3	4,35	$3^1/_2$	3,81	4	3,23
m = 3	$3^1/_2$	4,65	4	4,56	$4^1/_2$	4,33	5	3,96
m = 4	$4^1/_2$	4,20	5	4,30	$5^1/_2$	4,28	6	4,12

Tab. XX. Na_2SO_4 (m) + H_2SO_4 (n).

m = 1	2	6,57	3	4,51	4	2,96	5	1,93
m = 2	3	7,56	4	6,60	5	5,89	6	5,06
m = 3	4	7,29	5	6,99	6	6,51	7	6,02
m = 4	5	6,76	6	6,72	7	6,47	8	6,20

Tab. XXI. Na_2SO_4 (m) + 2 H_2SO_4 (n).

m = 1	3	8,33	5	5,69	7	4,03	9	2,98
m = 2	4	9,88	6	8,50	8	7,43	10	6,57
m = 3	5	9,64	7	9,05	9	8,29	11	7,73
m = 4	6	8,97	8	8,78	10	8,32	12	7,94

Tab. XXII. Na_2SO_4 (m) + 3 H_2SO_4 (n).

m = 1	4	9,04	7	6,17	10	4,44	13	3,40
m = 2	5	10,74	8	9,18	11	8,11	14	7,06
m = 3	6	10,52	9	9,97	12	9,23	15	8,19
m = 4	7	9,89	10	9,66	13	9,29	16	8,64

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen lässt zunächst gar keine Beziehung zwischen den Reihen *s* und *d*, also zwischen der Verdünnung und der Volumänderung bei der Einwirkung derselben Antheile von schwefelsaurem Natron und Schwefelsäure erkennen: mit zunehmender Verdünnung nehmen die Werthe von *d* bald zu, bald ab. Auch findet man in jeder Tabelle mehrere Combinationen von gleicher Verdünnung, die also völlig gleich zusammengesetzt sind; dieselben zeigen keineswegs, der Bildung gleicher Mengen sauren Sulfats entsprechend, gleiche Volumänderungen.

Dass indessen doch diese Flüssigkeiten gleiche Anordnung ihrer Bestandtheile zeigen, geht daraus hervor, dass ihre specifischen Volume sich vollkommen gleich ergeben haben, wie man aus dem Vergleich der bezüglichen Werthe in den Tabellen II bis XVII ersehen kann. Da dieser Nachweis von Wichtigkeit ist, setze ich alle vergleichbaren Werthe der Volume her.

Es haben gleiche Verdünnung in Tab. XVIII die Lösungen:

	s	No.	Spec. Volum (Mittel)
$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(1)$	$2^1/_3$	72, 73	0,940211
$Na_2SO_4\,(1) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(4)$		62, 63	0,940242
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(1)$	$3^1/_3$	112, 113	0,957567
$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(4)$		102, 103	0,957576
$Na_2SO_4\,(4) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(1)$	$4^1/_3$	152, 153	0,967052
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_3\,H_2SO_4\,(4)$		142, 143	0,967050

In Tab. XIX sind gleich verdünnt:

$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(1)$	$2^1/_2$	74, 75	0,940622
$Na_2SO_4\,(1) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(3)$		54, 55	0,940598
$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(2)$	3	84, 85	0,950146
$Na_2SO_4\,(1) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(4)$		64, 65	0,950109
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(1)$	$3^1/_2$	114, 115	0,956985
$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(3)$		94, 95	0,956982
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(2)$	4	124, 125	0,962192
$Na_2SO_4\,(2) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(4)$		104, 105	0,962178
$Na_2SO_4\,(4) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(1)$	$4^1/_2$	154, 155	0,966235
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(3)$		134, 135	0,966261
$Na_2SO_4\,(4) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(2)$	5	164, 165	0,969510
$Na_2SO_4\,(3) + {}^1/_2\,H_2SO_4\,(4)$		144, 145	0,969512

In Tab. XX sind gleich verdünnt:

$Na_2SO_4\,(2) + H_2SO_4\,(1)$	3	76, 77	0,941047
$Na_2SO_4\,(1) + H_2SO_4\,(2)$		46, 47	0,941036
$Na_2SO_4\,(3) + H_2SO_4\,(1)$	4	116, 117	0,955248
$Na_2SO_4\,(2) + H_2SO_4\,(2)$		86, 87	0,955251
$Na_2SO_4\,(1) + H_2SO_4\,(3)$		56, 57	0,955253
$Na_2SO_4\,(4) + H_2SO_4\,(1)$	5	156, 157	0,963866
$Na_2SO_4\,(3) + H_2SO_4\,(2)$		127, 128	0,963904
$Na_2SO_4\,(2) + H_2SO_4\,(3)$		96, 97	0,963911
$Na_2SO_4\,(1) + H_2SO_4\,(4)$		66, 67	0,963903

	v	No.	Spec. Volum.
Na_2SO_4 (4) + H_2SO_4 (2)	6	166, 167	0,969714
Na_2SO_4 (3) + H_2SO_4 (3)		136, 137	0,969715
Na_2SO_4 (2) + H_2SO_4 (4)		106, 107	0,969708
Na_2SO_4 (4) + H_2SO_4 (3)	7	176, 177	0,973899
Na_2SO_4 (3) + H_2SO_4 (4)		146, 147	0,973905

In Tab. XXI sind gleich verdünnt:

Na_2SO_4 (3) + 2 H_2SO_4 (1)	5	118, 119	0,952232
Na_2SO_4 (1) + 2 H_2SO_4 (2)		48, 49	0,952223
Na_2SO_4 (4) + 2 H_2SO_4 (1)	6	158, 159	0,959920
Na_2SO_4 (2) + 2 H_2SO_4 (2)		88, 89	0,959923
Na_2SO_4 (3) + 2 H_2SO_4 (2)	7	128, 129	0,965458
Na_2SO_4 (1) + 2 H_2SO_4 (3)		58, 59	0,965424
Na_2SO_4 (4) + 2 H_2SO_4 (2)	8	168, 169	0,969621
Na_2SO_4 (2) + 2 H_2SO_4 (3)		98, 99	0,969623
Na_2SO_4 (3) + 2 H_2SO_4 (3)	9	138, 139	0,972885
Na_2SO_4 (1) + 2 H_2SO_4 (4)		68, 69	0,972887
Na_2SO_4 (4) + 2 H_2SO_4 (3)	10	178, 179	0,975503
Na_2SO_4 (2) + 2 H_2SO_4 (4)		108, 109	0,975512

In Tab. XXII endlich sind gleich verdünnt:

Na_2SO_4 (4) + 3 H_2SO_4 (1)	7	160, 161	0,956894
Na_2SO_4 (1) + 3 H_2SO_4 (2)		50, 51	0,956891
Na_2SO_4 (4) + 3 H_2SO_4 (2)	10	170, 171	0,969449
Na_2SO_4 (1) + 3 H_2SO_4 (3)		60, 61	0,969427
Na_2SO_4 (4) + 3 H_2SO_4 (3)	13	180, 181	0,976303
Na_2SO_4 (1) + 3 H_2SO_4 (4)		70, 71	0,976294

Die specifischen Volume gleich zusammengesetzter Lösungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm$ 0,000025) überein, ein Beweis sowohl für den richtigen Gehalt der Urlösungen, wie auch dafür, dass das chemische Gleichgewicht bei denselben Verhältnissen der drei Stoffe sich unabhängig von der ursprünglichen Vertheilung stets in gleicher Weise herstellt. Der vorhin hervorgehobene Unterschied der entsprechenden Volumänderungen muss sich also auf den einzigen Unterschied zurückführen lassen, der bei den vergleichbaren Versuchen vorhanden ist: auf die verschiedene Vertheilung des Wassers. Der chemische Vorgang der angestellten Versuche beschränkt sich somit nicht auf die Bildung von saurem Sulfat bis zu der Grenze, welche durch das gleichzeitig vor-

handene Wasser bestimmt wird, sondern das Wasser der einen Lösung wirkt auf die andere Lösung und umgekehrt.

Dass in der That die gegenseitigen Verdünnungen der Lösungen im Stande sind, von den fraglichen Unterschieden Rechenschaft zu geben, erhellt aus der Grösse der hierbei stattfindenden Volumänderungen, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die auf der Bildung des sauren Sulfats beruhenden. Die oben (Tab. I) gegebenen Volume der Urlösungen gestatten ihre Berechnung.

Ehe indessen an diese gegangen werden kann, muss man bestimmte Annahmen über die Weise machen, in welcher sich die Lösungen gegenseitig beeinflussen. Es lässt sich hierüber a priori nichts sagen, und mir ist auch keine Untersuchung bekannt, welche hierüber Auskunft gäbe. Es sind nun folgende Fälle möglich.

1) Die beiden gelösten Stoffe theilen sich in die vorhandene Wassermenge, so dass das von einem Stoff gebundene Wasser ohne Einfluss auf den anderen ist und umgekehrt.

2) Die gesammte Wassermenge wirkt auf jeden der Stoffe, so dass der Zusatz einer Lösung zu einer anderen auf den in der letzteren enthaltenen Stoff wirkt, wie der Zusatz einer entsprechenden Menge reinen Wassers; ebenso wirkt das Wasser der zweiten Lösung auf den in der ersten enthaltenen Stoff.

3) Es treten die Fälle 1) und 2) gleichzeitig ein, so dass jeder Stoff bestimmte Antheile Wasser völlig bindet, während das übrige Wasser auf beide gleichzeitig wirkt.

Streng berechnen lässt sich nur der zweite Fall; für den ersten können orientirende Schätzungen vorgenommen werden, welche zeigen, ob die Differenzen zu verschwinden beginnen; der dritte bietet eine dreifache Unendlichkeit von Möglichkeiten und ist somit für die Rechnung nahezu hoffnungslos. Ich habe viele Rechnungsversuche gemacht, aus denen sich ergab, dass eine dem zweiten Fall entsprechende Annahme die besten Resultate giebt. Ich beeile mich, hinzuzufügen, dass ich den dritten Fall für den wahrscheinlichsten halte. Da aber auch nicht unwahrscheinlich ist, dass

je nach der Verdünnung der Antheil des gebundenen Wassers sich ändern wird, so musste ich auf entsprechende Rechnungen verzichten.

Die Berechnung der Volumänderungen, welche durch Verdünnung der Lösungen hervorgebracht wird, geschieht nun mittelst der Werthe der Tab. I. Es ist das Volum von 1 Kgrm. der Lösung Na_2SO_4 (1) = 882,160 Ccm. Fügt man 1 Kgrm. Wasser = 1000 Ccm. hinzu, so ist

das Volum vor der Mischung	=	1882,160
das Volum von Na_2SO_4 (2)	=	1877,772
die Volumänderung durch Verdünnung	=	— 4,388

Die anderen Lösungen werden in ähnlicher Weise berechnet, und man erhält als Volumänderungen für die Verdünnung der Lösungen (1):

Na_2SO_4 (1)		H_2SO_4 (1)	
Verdünnung.	Volumänderung.	Verdünnung.	Volumänderung.
(2)	— 4,388	(2)	— 1,177
(3)	— 6,267	(3)	— 1,922
(4)	— 7,232	(4)	— 2,391
(8)	— 9,128	(8)	— 4,027
(16)	—10,393	(16)	— 5,887

Um die Volumänderung bei der Verdünnung der anderen Urlösungen (2), (3) und (4) zu finden, hat man von dem Werth, den die Lösung (1) giebt, den Werth abzuziehen, der der Verdünnung der Lösung (1) auf den Gehalt der fraglichen Urlösung entspricht. So ergiebt sich z. B. für die Verdünnung von Na_2SO_4 (3) auf Na_2SO_4 (8) — 9,128 — (— 6,267) = — 2,861 Ccm.

Werthe, für welche keine directen Versuche vorlagen, habe ich graphisch interpolirt. Die etwas verwickelte Berechnung der Correctionen wegen der gegenseitigen Verdünnung der Lösungen wird am besten an einem Beispiel erläutert.

Es sei gegeben Na_2SO_4 (2) + $^1/_3$ H_2SO_4 (4) mit dem Gesammtgewicht $2 + {}^1/_3 \times 4 = 3^1/_3$. Die direct gefundene Volumänderung ist 2,34; sie ist das Resultat dreier Vorgänge: a) der Bildung des sauren Sulfats, b) der Verdünnung

des schwefelsauren Natrons, c) der der Schwefelsäure. Daher ist $2{,}34 = a + b + c$; gesucht wird $a = 2{,}34 - b - c$.

Um b zu bestimmen, hat man die Wassermenge zu finden, mit welcher Na_2SO_4 (2) verdünnt wird. Diese ist gleich dem Gewicht der Schwefelsäurelösung $^1/_3 H_2SO_4$ (4), weniger dem Gewicht des darin enthaltenen Schwefelsäurehydrats, also gleich $^1/_3 (4 - 0{,}098) = 1{,}301$, wo 0,098 Kgrm. das Gewicht von einem Molekül H_2SO_4 ist. Es wird also Na_2SO_4 (2) auf Na_2SO_4 (3,301) verdünnt. Für die Verdünnung von Na_2SO_4 (1) auf Na_2SO_4 (3,301) ergiebt die Curve $-6{,}63$, für die von Na_2SO_4 (1) auf Na_2SO_4 (2) war oben der Werth $-4{,}39$ gefunden worden; es bleibt somit für die Verdünnung von Na_2SO_4 (2) auf Na_2SO_4 (3,301) die Differenz $-2{,}24$.

Bei der Berechnung der Correction c für die Schwefelsäure ist zu beachten, dass von derselben nur $^1/_3$ Mol. vorhanden ist, welches auf $3^1/_3 - 0{,}142$ [1]) $= 3{,}191$ verdünnt wird. Die Zahlen der Tabelle auf S. 316, wie die Werthe der Curve gelten aber für 1 Mol. Da $^1/_3$ Mol. H_2SO_4 (4) auf 3,191 verdünnt wird, so ist die gesuchte Correction $^1/_3$ des Werthes, welcher der Verdünnung von H_2SO_4 (4) auf $3 \times 3{,}191$, also auf H_2SO_4 (9,573) entspricht. Die Curve giebt für H_2SO_4 (1) auf H_2SO_4 (9,573) $= -4{,}50$, davon für H_2SO_4 (1) auf H_2SO_4 (4) $-2{,}39$ bleibt für H_2SO_4 (4) auf H_2SO_4 (9,573) $-2{,}11$. Der dritte Theil hiervon ist die gesuchte Correction $c = -0{,}70$.

Die der Bildung des sauren Sulfats entsprechende Volumänderung a ist somit

$$a = 2{,}34 - (-2{,}24) - (-0{,}70) =$$
$$a = 2{,}34 + 2{,}24 + 0{,}70 = 5{,}28.$$

In ähnlicher Weise sind die Correctionen für alle 80 Combinationen berechnet worden. Die nachfolgenden Tabellen geben unter *d* nochmals die unmittelbar gefundenen Volumänderungen, unter *b* die auf das schwefelsaure Natron, unter *c* die auf die Schwefelsäure bezügliche Correction, unter *a* endlich die Summe der drei Werthe, die der Bildung des sauren Sulfats allein entsprechen. Die Ordnung

---

[1]) 0,142 ist das Gewicht von 1 Mol. Na_2SO_4.

der Tabellen ist nach steigender Verdünnung; jede Tabelle enthält die Combinationen, welche gleiche Verhältnisse von Na_2SO_4 und H_2SO_4 haben, also bis auf das Wasser gleich zusammengesetzt sind.

Tab. XXIII. Na_2SO_4 (m) + $^1/_3$ H_2SO_4 (n).

m	*n*	*d*	*b*	*c*	*a*	*s*
1	1	2,99	1,78	0,73	5,50	$1^1/_3$
1	2	1,67	3,14	0,48	5,30	$1^2/_3$
1	3	0,67	4,30	0,37	5,34	2
1	4	−0,07	5,07	0,35	5,35	$2^1/_3$
2	1	3,45	0,70	1,15	5,30	$2^1/_3$
2	2	3,04	1,33	0,88	5,25	$2^2/_3$
2	3	2,75	1,85	0,75	5,35	3
2	4	2,34	2,24	0,70	5,28	$3^1/_3$
3	1	3,39	0,36	1,50	5,25	$3^1/_3$
3	2	3,30	0,67	1,17	5,14	$3^2/_3$
3	3	3,17	0,95	1,04	5,16	4
3	4	2,85	1,28	0,96	5,04	$4^1/_3$
4	1	3,02	0,27	1,75	5,04	$4^1/_3$
4	2	3,13	0,54	1,44	5,11	$4^2/_3$
4	3	3,13	0,70	1,25	5,08	5
4	4	3,00	0,87	1,14	5,01	$5^1/_3$

Tab. XXIV. Na_2SO_4 (m) + $^1/_2$ H_2SO_4 (n).

1	1	4,24	2,50	0,88	7,62	$1^1/_2$
1	2	2,59	4,40	0,56	7,55	2
1	3	1,39	5,45	0,41	7,25	$2^1/_2$
2	1	4,80	1,06	1,37	7,23	$2^1/_2$
1	4	0,46	6,22	0,38	7,06	3
2	2	4,35	1,83	0,99	7,17	3
2	3	3,81	2,39	0,82	7,02	$3^1/_2$
3	1	4,65	0,51	1,78	6,94	$3^1/_2$
2	4	3,23	2,81	0,77	6,81	4
3	2	4,56	0,93	1,37	6,86	4
3	3	4,33	1,33	1,18	6,84	$4^1/_2$
4	1	4,20	0,37	2,14	6,71	$4^1/_2$
3	4	3,96	1,65	1,14	6,75	5
4	2	4,30	0,69	1,69	6,68	5
4	3	4,28	0,94	1,47	6,69	$5^1/_2$
4	4	4,12	1,18	1,35	6,65	6

Tab. XXV. Na_2SO_4 (m) + H_2SO_4 (n).

m	*n*	*d*	*b*	*c*	*a*	*s*
1	1	6,57	4,10	1,06	11,73	2
1	2	4,51	6,18	0,67	11,36	3
2	1	7,56	1,79	1,85	11,20	3
1	3	2,96	7,17	0,42	10,55	4
2	2	6,60	2,78	1,16	10,54	4
3	1	7,29	0,90	2,34	10,53	4
1	4	1,93	7,90	0,41	10,24	5
2	3	5,89	3,51	0,88	10,28	5
3	2	6,99	1,63	1,62	10,24	5
4	1	6,76	0,67	2,80	10,23	5
2	4	5,06	3,91	0,84	9,81	6
3	3	6,51	2,03	1,31	9,85	6
4	2	6,72	1,07	2,05	9,84	6
3	4	6,02	2,52	1,21	9,75	7
4	3	6,47	1,56	1,68	9,71	7
4	4	6,20	1,90	1,58	9,68	8

Tab. XXVI. Na_2SO_4 (m) + 2 H_2SO_4 (n).

1	1	8,33	6,00	1,08	15,41	3
2	1	9,88	2,69	2,22	14,79	4
1	2	5,69	7,82	0,78	14,29	5
3	1	9,64	1,55	3,04	14,23	5
2	2	8,50	3,95	1,44	13,89	6
4	1	8,97	1,11	3,80	13,88	6
1	3	4,03	8,76	0,48	13,27	7
3	2	9,05	2,49	1,96	13,50	7
2	3	7,43	4,71	0,94	13,08	8
4	2	8,78	1,87	2,42	13,07	8
1	4	2,98	9,36	0,46	12,80	9
3	3	8,29	3,09	1,40	12,78	9
2	4	6,57	5,20	0,90	12,67	10
4	3	8,32	2,36	1,84	12,52	10
3	4	7,73	3,51	1,30	12,54	11
4	4	7,94	2,70	1,70	12,34	12

Tab. XXVII. Na_2SO_4 (m) + 3 H_2SO_4 (n).

1	1	9,09	7,00	1,20	17,24	4
2	1	10,74	3,39	2,40	16,53	5
3	1	10,52	2,02	3,36	15,90	6
4	1	9,39	1,49	4,23	15,61	7
1	2	6,17	8,72	0,69	15,58	7
2	2	9,18	4,67	1,38	15,29	8

m	n	d	b	c	a	s
3	2	9,97	3,07	2,16	15,20	9
4	2	9,66	2,33	2,76	14,75	10
1	3	4,44	9,56	0,54	14,54	10
2	3	8,11	5,37	0,99	14,47	11
3	3	9,23	3,65	1,41	14,29	12
4	3	9,29	2,83	1,83	13,95	13
1	4	3,40	10,06	0,42	13,88	13
2	4	7,06	5,80	0,93	13,79	14
3	4	8,19	4,03	1,35	13,57	15
4	4	8,64	3,13	1,77	13,54	16

Ein Blick auf die vorstehenden Tabellen zeigt, dass die Unregelmässigkeiten der direct gefundenen Volumänderungen durch die auf der gegenseitigen Verdünnung der Versuchsflüssigkeiten beruhenden Correctionen vollständig verschwinden. Die Werthe für gleich zusammengesetzte Flüssigkeiten (die in den Tabellen durch Klammern zusammengefasst sind) werden nahezu gleich; die übrig bleibenden Unterschiede lassen sich durch Versuchsfehler erklären, welche durch die graphische Interpolation der Correctionen noch erhöht wurden. Es erscheint somit höchst wahrscheinlich, dass die der Berechnung der Correctionen zu Grunde liegende Annahme eine der Wahrheit nahe kommende ist, dass also bei der Wechselwirkung von Lösungen neben der Reaction der gelösten Körper noch eine andere stattfindet, welche in der wechselseitigen Wirkung des Wassers der einen Lösung auf die andere und umgekehrt besteht. Die Wahrscheinlichkeit der Annahme wird noch durch den hohen Werth erhöht, den diese secundären Wirkungen im Vergleich zu den unmittelbar beobachteten haben; wenn durch Correctionen, die häufig mehr als das Doppelte des corrigirten Werthes betragen, die von der Theorie geforderte Uebereinstimmung erzielt wird, so wird dadurch die principielle Richtigkeit derselben nahezu bewiesen.

Auch die zweite Forderung, die die Theorie stellt, dass nämlich mit zunehmender Wassermenge die Menge des gebildeten sauren Sulfats abnehmen muss, findet sich in den stetig abnehmenden Werthen der Spalte a befriedigt. Die noch nachbleibenden Unregelmässigkeiten sind auch hier durch

die Versuchsfehler zu erklären, welche für die specifischen Volume etwa $\pm 0{,}000025$ betragen. Für die Volumänderungen sind sie verschieden; sie wachsen proportional der Verdünnung s und haben den Werth $0{,}025\ s$. Hierzu kommen noch die ihrer Grösse nach schwer zu bestimmenden Fehler der graphischen Interpolation der Correctionswerthe.

Die Zahlen der Spalte a werden also in naher Beziehung zu den Mengen des in der Lösung gebildeten sauren Sulfates stehen; ob sie diesen aber proportional sind, ist eine andere, zunächst noch nicht zu beantwortende Frage. Sie liesse sich entscheiden, wenn man die Menge des in der Lösung befindlichen Sulfates genau genug feststellen könnte. Die hier vorhandene Unsicherheit haftet auch allen Schlüssen an, die man auf die Zahlenverhältnisse der Spalte a begründet, und ich will deshalb nur auf einen Punkt hinweisen, dessen Erörterung nahe liegt.

Die Guldberg-Waage'sche Theorie der chemischen Verwandtschaft setzt die Intensität dieser Kraft proportional dem Produkt der auf einander wirkenden Massen. Es muss dann, wenn es sich um eine Wechselwirkung zwischen zwei Stoffen oder Verbindungen handelt, zu jedem Verhältniss derselben ein anderes existiren, welches die gleiche Intensität der chemischen Kräfte besitzt. Nennt man die chemische Masse des einen Stoffes m, die des anderen n, so ist die Affinität $= k.m.n$, wo k eine Constante ist. Der gleiche Werth der Affinität $k.n.m$ aber wird erhalten, wenn man dem ersten Stoff die Masse n, dem zweiten die Masse m ertheilt. Wenden wir das Gesagte auf unseren Fall an, so muss z. B. 1 Atom schwefelsaures Natron plus 3 Atome Schwefelsäure eben so viel saures Sulfat geben, wie 1 Atom Schwefelsäure plus 3 Atome schwefelsaures Natron. Wir haben zwar in unserem Falle noch den dritten Stoff, das Wasser, können dessen chemische Masse aber in den zu vergleichenden Fällen gleich machen.

Unsere Zahlen gestatten nun einen ausgedehnten Vergleich unter dem angegebenen Gesichtspunkt. Der Tabelle XXIII entspricht die Tab. XXVII, wenn die Zahlen der letzteren durch 3 dividirt werden, denn $^1/_3(Na_2SO_4 + 3H_2SO_4)$

ist gleich $H_2SO_4 + {}^1/_3 Na_2SO_4$. Die Verdünnungen sind der Reihe nach dieselben. Ebenso sind die Tab. XXIV und XXVI entsprechend, da die Reactionen $Na_2SO_4 + {}^1/_2 H_2SO_4$ und ${}^1/_2 (Na_2SO_4 + 2\,H_2SO_4) = H_2SO_4 + {}^1/_2 Na_2SO_4$ der oben angegebenen Bedingung gemäss sind. Wir erhalten folgende Vergleichstafeln:

Tab. XXVIII.

$Na_2SO_4 + {}^1/_3 H_2SO_4$	v	$H_2SO_4 + {}^1/_3 Na_2SO_4$
5,50	$1^1/_3$	5,75
5,30	$1^2/_3$	5,51
5,34	2	5,30
5,35	$2^1/_3$	5,20
5,30	$2^1/_3$	5,19
5,25	$2^2/_3$	5,08
5,35	3	5,07
5,28	$3^1/_3$	4,92
5,25	$3^1/_3$	4,85
5,14	$3^2/_3$	4,82
5,16	4	4,76
5,04	$4^1/_3$	4,65
5,04	$4^1/_3$	4,63
5,11	$4^2/_3$	4,60
5,08	5	4,52
5,01	$5^1/_3$	4,51

Tab. XXIX.

$Na_2SO_4 + {}^1/_2 H_2SO_4$	v	$H_2SO_4 + {}^1/_2 Na_2SO_4$
7,62	$1^1/_2$	7,71
7,55	2	7,40
7,25	$2^1/_2$	7,15
7,23	$2^1/_2$	7,12
7,06	3	6,95
7,17	3	6,94
7,02	$3^1/_2$	6,64
6,94	$3^1/_2$	6,75
6,81	4	6,54
6,86	4	6,54
6,84	$4^1/_2$	6,40
6,71	$4^1/_2$	6,39
6,75	5	6,34
6,68	5	6,26
6,69	$5^1/_2$	6,27
6,65	6	6,17

Die Zahlen der beiden Tabellen zeigen ein ähnliches Verhalten; während sie für grössere Concentration nahe übereinstimmen, sind sie für starke Verdünnung grösser bei überwiegendem Natronsulfat als bei überwiegender Schwefelsäure. Es ist dies wahrscheinlich darin begründet, dass das Wasser die Affinität der beiden Stoffe zu einander in verschiedener Weise beeinflusst, und zwar ist, entsprechend der anderweitigen Erfahrung, die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Wasser grösser, als die zwischen Natronsulfat und Wasser. Daher kann sich in Gegenwart grösserer Wassermengen bei einem Ueberschuss von Natronsulfat eine grössere Menge sauren Sulfats unzersetzt halten, als beim äquivalenten Ueberschuss von Schwefelsäure; die letztere wird durch ihre Verwandtschaft zum Wasser stärker in ihrer Wirkung beeinträchtigt, als das erstere.

Dorpat, Mai 1880.

Ueber das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen;

von

Joseph Ossikovszky.

[Mittheilung aus dem physio-pathologisch-chemischen Institute der Universität in Klausenburg.]

Von den Arsenverbindungen wurde bisher, sowohl zu Selbst- als auch zu Giftmorden am häufigsten die arsenige Säure benutzt. Zwar strebt die Gesetzgebung dahin, dem Publikum die Beschaffung derselben zu erschweren, allein wir finden, dass das Rattengift, dessen wesentlichen Bestandtheil die arsenige Säure bildet, auch gegenwärtig allgemein käuflich ist, und auf diese Weise Jedermann mittelbar oder unmittelbar Gelegenheit geboten wird, sich in den Besitz derselben zu setzen. Zur Zeit meiner medicinischen Praxis erlebte ich im Jahre 1873 den Fall, dass im Dorfe Mschuya des Sároser Comitates ein Kutscher seine Geliebte mit arsenige Säure enthaltendem Rattengifte vergiftet hatte. Von dieser Verbindung weiss sogar das Bauernvolk, dass sie bezüglich ihrer Wirkung den ersten Platz unter den Giften einnimmt. — Ueber die Schwefelverbindungen des Arsens, welche in der Natur als Kiese vorkommen, sowie über die noch gegenwärtig als gelbe Malerfarbe benutzte und im Handel als Auripigment vorkommende Verbindung, ferner auch über jenes gelbe Schwefelarsen, welches aus Salzsäurelösungen von arsenigsauren Salzen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhalten wird, herrscht gegenwärtig allgemein die Ansicht, dass diese, in den Organismus eingeführt, nicht im Stande sind, die Wirkungen eines Giftes zu entfalten, und daher dem Organismus unschädlich sind.

Bei dem Kronstädter Gerichtshofe kam in letzterer Zeit der Fall vor, dass bei einem versuchten Giftmorde das Schwefelarsen benutzt worden war. Der Fall ist nicht blos deswegen wichtig, weil diese ungewöhnliche Substanz zur

Vergiftung benutzt wurde, sondern derselbe verdient hauptsächlich aus dem Grunde unsere Aufmerksamkeit, weil es sich hier um ein Gutachten handelte, in welchem die Frage erledigt werden sollte, ob in dem als corpus delicti eingesandten Krautgerichte, welches nach der chemischen Analyse der Sachverständigen erster Instanz Schwefelarsen enthalten hätte, eine hinreichende Menge Gift vorhanden war, um einem Menschen damit das Leben zu nehmen?

Der Fall ist in Kurzem der folgende: Vom Kronstädter Gerichtshofe langte bei der hiesigen medicinischen Facultät ein Topf an, der angeblich ein vergiftetes Krautgericht enthielte. Demselben war das von Sachverständigen verfasste Protocoll der chemischen Untersuchung, sowie das Gutachten derselben beigeschlossen.

Nach der Angabe derselben soll jenes in die Speise gemengte Gift Schwefelarsen (Auripigment) sein, das aber den Tod nicht verursachen könne. Auf die Frage: Wie gross war die Menge des in der Speise gefundenen Giftes, und ob es genügend war, um eine schwere körperliche Verletzung zu erzeugen? gaben sie Folgendes an:

Da sie eine quantitative Analyse nicht durchgeführt hatten, konnten sie auch nicht mit Bestimmtheit die Menge des Giftes angeben; dieselbe dürfte jedoch ungefähr 2 bis 3 Grm. betragen haben, welche Menge indess nicht hinreichend ist, um bei zwei Individuen den Tod zu verursachen, und dies um so weniger, da das Schwefelarsen sehr schwer löslich ist, wodurch der Grad seiner Wirkung wesentlich abnimmt; denn zum Beweise sind die Vergifteten nach 3tägiger Spitalbehandlung genesen, und selbst wenn sie auch das ganze vergiftete Krautgericht aufgezehrt hätten, so wären sie dennoch nach 6—10tägigem Kranksein hergestellt gewesen.

An die Facultät wurde von dem benannten Gerichtshofe das Ansuchen gestellt, es möge entweder der Inhalt des Topfes nochmals chemisch untersucht, oder die schon durchgeführte Analyse geprüft und ein Gutachten darüber abgegeben werden, ob, nachdem die beiden Sachverständigen Gifttheile von der Grösse eines Hirse- bis Mohn-

kornes in dem Krautgerichte gefunden hatten, und auch der Angeklagte das Geständniss abgelegt habe, Giftstücke von Maiskorngrösse in die Speise hineingegeben zu haben — dieses Gift hinreichend war, einem Menschen das Leben zu nehmen?

Jener Umstand, dass bei den zwei Individuen Vergiftungserscheinungen aufgetreten waren, welche freilich nach 3tägiger Spitalbehandlung schwanden, lässt darauf schliessen, dass das Schwefelarsen nicht rein, sondern durch arsenige Säure verunreinigt war. — Einen Fall, in welchem in Folge äusserer Anwendung arsenige Säure enthaltenden Auripigments der Tod in 10 Stunden eingetreten war, erzählt Tardieu.

In unserem Falle wurde zuerst durch Schlemmen das grobkörnige Auripigment isolirt und durch Glühen mit trocknem kohlensauren Natron und Cyankalium sowohl die Gegenwart des Arsens als die des Schwefels durch die Bildung von Rhodanverbindung constatirt. Es wurden hierauf abgewogene Mengen des Krautgerichts zur Bestimmung der gesammten Arsenmenge mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt, und das Arsen in Form von pyroarsensaurer Magnesia bestimmt.

In einer zweiten abgewogenen Portion wurde die arsenige Säure mit Salpetersäure oxydirt, und die Arsenmenge ebenfalls in Form von pyroarsensaurer Magnesia bestimmt.

1) Gesammt-Arsenmenge in 100 Th. = 1,238 pyroarsensaure Magnesia
2) Mit ClH extrahirt „ „ „ = 1,101 „ „

Die grosse Menge arseniger Säure neben der geringen Menge Schwefelarsens im corpus delicti ist auf zwei Arten zu erklären:

1) Entweder war das Schwefelarsen durch viel arsenige Säure verunreinigt, wie in dem erwähnten Falle von Tardieu, oder

2) Es war die arsenige Säure in Folge des Fäulnissvorganges in dem Kraute durch Oxydation des Schwefelarsens entstanden.

Wenn wir die Oxydationsprocesse näher in's Auge fassen,

so finden wir, dass dieselben in erster Linie die organischen und in zweiter Linie die anorganischen Bestandtheile betreffen. Die erstere Oxydation nennen wir Fäulniss oder Verwesung.

Die gasförmigen Zersetzungsproducte organischer Körper, Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, bilden sich gewöhnlich auch dann, wenn jene Substanzen faulen oder verbrannt werden. Die zum Sprengen des organischen Moleküls erforderliche Energie, welche die Moleküle in der Art erschüttert, dass sie in kleinere Gruppen oder in aus weniger Atomen bestehende Moleküle zerfallen, kann durch eine höhere Temperatur sehr leicht herbeigeführt werden. Wenn wir bei der Fäulniss organischer Körper an der Luft ähnliche Endproducte ihrer Zersetzung beobachten, so können wir hier jene Energie nicht in dem neutralen und indolenten Sauerstoffmolekül (O_2) der Luft suchen, sondern wir müssen sie in jener Modification des Sauerstoffmoleküls finden, welche wir Ozon (O_3) nennen.

Der Sauerstoff der Luft (O_2) kann als gesättigtes Molekül diese grosse Energie also nur dann entwickeln, wenn sein Molekül in Atome zerlegt wird. Diese Zerlegung setzt Energie voraus, und diese liefert uns jener Wasserstoff der organischen Körper, welcher dann auftritt, wenn jene sich in Gegenwart des Wassers zersetzen, und zwar nach der folgenden chemischen Gleichung:

$$HH + O_2 = H_2O + O$$
$$HH + 2O_3 = H_2O + O_2.$$

Das Freiwerden dieser Sauerstoffatome sichert auf unserer Erde die zur Ausbildung der Pflanzen erforderlichen Nährstoffe, indem dieselben nicht nur beim Faulen der organischen Körper, resp. bei dem Auftreten der gasförmigen Endproducte eine Rolle spielen, sondern auch die Bildung solcher anorganischer Körper einleiten, welche zur Erhaltung der Pflanzen nothwendig sind. Die Energie dieser auftretenden Sauerstoffatome verhindert es auch, dass unsere Luft durch das Sumpfgas, oder durch jene Gase, welche sich fortwährend und dort bilden, wo Pflanzentheile faulen, nicht ver-

unreinigt wird. Von der Thätigkeit und grossen Oxydationsfähigkeit dieses Sauerstoffatoms dürfen wir auch in dem gegenwärtigen chemisch-gerichtlichen Falle nicht absehen; denn es ist wohl möglich, dass sich aus jenem in das Kraut gemengten Schwefelarsen innerhalb mehrerer Wochen oder Monate durch Zersetzung der organischen Theile in Folge der daselbst vor sich gehenden Oxydation Arsenoxydverbindungen, z. B. arsenige Säure oder Arsensäure, gebildet haben.

Nach der übereinstimmenden Ansicht der jetzigen Toxicologen ist das reine Schwefelarsen nicht giftig, wohingegen die arsenige Säure schon seit den ältesten Zeiten allgemein als ein energisch wirkendes Gift bekannt ist. In eine wirklich schwierige Lage wird nicht nur der Richter, sondern auch der sachverständige Chemiker versetzt, wenn es sich um die Beantwortung jener Frage handelt, ob in Schwefelarsen enthaltenden Speiseresten, welche längere Zeit dem Fäulnissprocess ausgesetzt sein konnten, genügende Mengen Substanzen vorhanden sind, um damit einen Menschen zu tödten. Ausgehend von der obigen Voraussetzung, dass aus Schwefelarsen bei der Fäulniss organischer Körper Arsenoxydverbindungen gebildet werden, müssen wir sagen, dass der Chemiker selbst auf Grund der Ergebnisse seiner chemischen Untersuchung nicht in der Lage sein kann, ein bestimmtes Gutachten abzugeben, was zur Folge haben muss, dass auch dem Richter jene positive Grundlage fehlt, auf welche hin das Urtheil gesprochen werden soll.

Das Entstehen arseniger Säure aus Schwefelarsen bei der Zersetzung organischer Körper suchte ich auf die Art nachzuweisen, dass ich theils reines, durch Einwirken von Schwefelwasserstoff auf eine salzsaure Lösung arseniger Säure erhaltenes Schwefelarsen, theils das auch jetzt im Handel als Färbemittel vorkommende Auripigment mit leicht faulenden organischen Körpern zusammenbrachte und bei einer Temperatur zwischen 35 — 40° bei Gegenwart von Wasser das Gemisch längere Zeit faulen liess. Nach einiger Zeit untersuchte ich dann die Flüssigkeit auf die Gegenwart löslicher Arsenverbindungen.

Zu diesen Fäulnissversuchen wandte ich das Pankreas an, welches unter normalen Verhältnissen verschiedene Fermente in hinreichendem Maasse enthält, und dazu noch als der Sitz der im Thierorganismus vorkommenden Bacterien bekannt ist.

Versuche mit Schwefelarsen, dargestellt aus arseniger Säure.

Zur Darstellung des Schwefelarsens benutzte ich eine warm gesättigte salzsaure Lösung von arseniger Säure. Durch Schwefelwasserstoff fällte ich das Schwefelarsen, brachte es auf ein Filter, wusch es anfangs mit Schwefelwasserstoffwasser und dann mit destillirtem Wasser gut aus und trocknete es im Wasserbade.

I. (3/X 79 Mittags.) 1 Grm. Schwefelarsen, ein Liter Wasser und 20 Grm. in Zersetzung begriffenes Rindspankreas wurden in einem Becherglase zusammengebracht und bei 35°—40° in dem Brütofen erwärmt. Drei Tage nachher wurden, nachdem der Stand der Flüssigkeit in dem Becherglase durch aufgeklebte Papierstreifen bezeichnet worden war, 100 Ccm. herausgenommen, filtrirt und der Stand der Flüssigkeit im Becherglase abermals bezeichnet.

a) Das Filtrat von neutraler Reaction wurde mit Salzsäure übersättigt, auf dem Wasserbade erwärmt, der entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Dann wurde der Niederschlag in Ammon aufgelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure abermals gefällt, mit Wasser ausgewaschen und nach Hinzugabe von Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt. Die Lösung wurde filtrirt, mit einer überschüssigen Menge Ammon zusammengebracht und dann, mit Chlorammonium und schwefelsaurer Magnesia vermischt, 24 Stunden hindurch stehen gelassen. Der in geringer Menge entstandene krystallinische Niederschlag wurde auf ein schwedisches Filter gebracht, mit Wasser von $^1/_3$ Vol. Ammongehalt ausgewaschen und Filter sammt Niederschlag bei 100° getrocknet, dann wurde der Niederschlag von dem Filter befreit, letzteres in einem zuvor abgewogenen Platintiegel, unter Hinzugabe von salpetersaurem Ammon, oxydirt, der Niederschlag auch in den Tiegel gebracht, zuerst gelinde erhitzt, dann geglüht. Hierauf wurde das Gewicht der so erhaltenen pyroarsensauren Magnesia bestimmt.

Das Gewicht der pyroarsensauren Magnesia betrug = 0,0061 Grm.

b) Das Filtrat von dem durch ClH erhaltenen Niederschlage wurde mit H_2S behandelt, das entstandene Schwefelarsen auf ein Filter gebracht, zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser und dann mit destil-

lirtem Wasser ausgewaschen, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt und dann so, wie unter a) in pyroarsensaure Magnesia übergeführt

Die Menge der aus der salzsauren Flüssigkeit erhaltenen pyroarsensauren Magnesia betrug 0,0480 Grm.

II. Am 8/X. wurden aus demselben Becherglase, nachdem das verdunstete Wasser bis zu jener am 6/X. aufgeklebten Marke ersetzt worden war, abermals 100 Ccm. abfiltrirt und der Stand der Flüssigkeit im Becherglase wieder bezeichnet.

a) Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag ergab, nach der bekannten Art behandelt, 0,0083 Grm. pyroarsensaure Magnesia.

b) Der aus der salzsauren Lösung durch H_2S erhaltene Niederschlag ergab 0,0915 Grm. pyroarsensaure Magnesia.

III. Am 10/X. ergaben 100 Ccm. Flüssigkeit

a) Mit Salzsäure behandelt: 0,0114 Grm. pyroarsensaure Magnesia.

b) Die salzsaure Lösung mit H_2S behandelt: 0,1060 Grm. pyroarsensaure Magnesia.

Um die Menge des Oxydationsproductes aus Schwefelarsen innerhalb 48 Stunden zu bestimmen, stellte ich folgenden Versuch an:

0,5 Grm. Schwefelarsen, 100 Ccm. Wasser und 10 Grm. zerkleinertes Rindspankreas wurden in einem Becherglase 48 Stunden hindurch in dem Brütofen stehen gelassen.

Der durch Salzsäure entstandene Niederschlag konnte wegen seiner sehr geringen Quantität nicht weiter untersucht werden, nur das Filtrat von diesem wurde mit H_2S behandelt und das Schwefelarsen in Form von pyroarsensaurer Magnesia bestimmt. Das Gewicht derselben betrug 0,0349 Grm.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass jenes auf nassem Wege erhaltene Schwefelarsen in Gegenwart faulender organischer Körper theilweise sich auflöst, und zwar in der Art, dass ein sehr geringer Theil desselben in — wahrscheinlich durch die Zersetzung von Eiweisskörpern entstandenem — Ammoniak gelöst wird, welcher bei der Neutralisation durch Salzsäure mit einer geringen Menge von Eiweisskörpern gefällt wird, während der andere ansehnlichere Theil in Form einer solchen chemischen Verbindung auftritt, welche in Salzsäure löslich und aus dieser Lösung durch H_2S gefällt werden kann.

Weiter geht aus den an verschiedenen Tagen erhaltenen Mengen von pyroarsensaurer Magnesia hervor, dass die Menge der entstandenen, in Salzsäure löslichen Arsenverbindungen mit der Dauer der Zersetzung ungefähr in gleichem Verhältnisse wächst.

Nachdem es also unzweifelhaft festgestellt ist, dass sich aus Schwefelarsen, in Gegenwart faulender organischer Körper, solche Arsenverbindungen bilden, die in Salzsäure löslich sind, so tritt die Frage auf: Welches von den beiden Oxydationsproducten entsteht hier, ob Arsensäure oder die arsenige Säure.

Um diese Frage zu lösen, gab ich auf's Neue 0,5 Grm. As_2S_3 und 10 Grm. Rindspankreas, mit Wasser verdünnt, in ein Becherglas und liess dieses 3 Tage hindurch in dem Brütofen stehen; nach Ablauf dieser Zeit untersuchte ich die Lösung auf folgende Weise:

Die mit heissem Wasser öfters ausgezogene, filtrirte und mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach übersättigte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade erwärmt[1]), vom etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirt, mit Ammon übersättigt, bei welcher Gelegenheit die erwähnte Trübung schwand, dann mit Magnesiasolution zusammengebracht und 12 Stunden stehen gelassen.

Der entstandene krystallinische Niederschlag wurde auf einem Filter mit ammonhaltigem Wasser vollkommen ausgewaschen.

Dieser krystallinische Niederschlag konnte entweder aus arsensaurer Ammoniak-Magnesia oder aus, mit derselben isomorphen phosphorsauren Ammoniak-Magnesia bestehen.

Die Bildung der Phosphorsäure im Verlaufe der Zersetzung organischer Verbindungen konnte bei diesen Experimenten um so eher erwartet werden, als das Pankreas bei seinem reichlichen Nucleïn- und dem in seiner Nervensubstanz vorkommenden Lecithingehalt während der Fäulniss leicht zur Bildung von Phosphorsäure Anlass geben konnte. Von dem Nucleïn wissen wir, dass dasselbe, mit Wasser gekocht oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien, immer Phosphorsäure liefert. Dasselbe gilt auch

[1]) Die von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit war getrübt, und diese Trübung war um so mehr wahrzunehmen, wenn zur Ansäuerung HCl benutzt worden und wenn das Gemisch 5—6 Tage hindurch im Brütofen gestanden hatte.

vom Lecithin, welches sich sehr leicht in Neurin, Glycerinphosphorsäure, resp. die Componenten der letzteren zersetzt.

Bei diesen Verdauungsversuchen musste also auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass sich in der filtrirten Flüssigkeit durch die Magnesiasolution neben arsensaurer Ammoniakmagnesia auch phosphorsaure Ammoniakmagnesia gebildet hatte.

Um hierüber zu entscheiden, wurde der auf dem Filter befindliche Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und längere Zeit hindurch mit schwefliger Säure behandelt. Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Kochen verjagt, in die Flüssigkeit H_2S eingeleitet, worauf ein gelber Niederschlag entstand, welcher in Ammon leicht löslich war.

Die vom Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einer überschüssigen Menge Ammon zusammengebracht, worauf sich sogleich ein bedeutender krystallinischer Niederschlag bildete.

Demzufolge erleidet das Schwefelarsen bei der Pankreaszersetzung folgende Metamorphosen:

1) In der Lösung ist eine geringe Menge Schwefelarsen enthalten, welches daraus, mit geringen Mengen von Albuminkörpern gemengt, durch Salzsäure gefällt werden kann.

2) Das Schwefelarsen liefert grösstentheils solche Producte, welche sich in Salzsäure lösen, und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff wieder in Form von Schwefelarsen gefällt werden können. Dieses Product kann nach seinem chemischen Verhalten nichts Anderes sein, als arsenige Säure.

3) Das Schwefelarsen liefert bei dem genannten Vorgange auch eine geringe Menge von Arsensäure.

4) Bei der Pankreaszersetzung bildet sich aus dem Nuclein- resp. Lecithingehalte der Drüse eine beträchtliche Menge Phosphorsäure.

Nun ist noch zu prüfen, ob die oben erwähnten Oxydationsproducte des Schwefelarsens auch dann entstehen, wenn faulende organische Körper nicht zugegen sind, sondern nur Wasser und eine der Körperwärme nahe stehende Temperatur darauf einwirken.

In dem Schwefelarsen sind in der That die das Molekül bildenden Arsen- und Schwefelatome im Verhältniss zum Antimonsulfid und anderen Sulfosalze bildenden Sulfiden so locker mit einander verbunden, dass einfaches Kochen mit Wasser hinreicht, dieselben unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von arseniger Säure zu spalten. Auf die leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung gestützt, hielt ich es für nothwendig, diese Frage experimentell zu beantworten.

Zu diesem Ende wurde Schwefelarsen mit reinem destillirten Wasser in einem Becherglase zusammengebracht und 48 Stunden hindurch in dem Brütofen stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Gemisch herausgenommen, noch warm filtrirt mit der Vorsicht, dass das an dem Boden des Glases befindliche Schwefelarsen nicht aufgerührt wurde.

Das Filtrat mit verdünnter Salzsäure übersättigt ergab eine geringe Menge gelben Niederschlages, welcher sich in Ammoniak löste. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt ergab eine Menge Schwefelarsen, welche sich zu der durch Salzsäure erhaltenen wie 20 : 1 verhielt.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei einem solchen Experimente auch Arsensäure sich bildet, stellte ich einen anderen Versuch an. Dieser bestand darin, dass ich Schwefelarsen mit Wasser 4 Tage hindurch in dem Brütofen erwärmte, aus dem Filtrate durch Salzsäure das Schwefelarsen fällte und dann das zweite Filtrat mit überschüssigem Ammon und Magnesiasolution zusammenbrachte. Dasselbe blieb so 24 Stunden stehen und es zeigte sich auch dann keine Spur eines krystallinischen Niederschlages.

Nach diesen zu wiederholten Malen mit demselben Erfolge zu Ende geführten Experimenten ist ersichtlich, dass das Schwefelarsen bei Gegenwart von Wasser und einer gemässigten Temperatur sich oxydirt und eine ziemlich grosse Menge arseniger Säure liefert. Arsensäure aber war trotz 4tägigem Erwärmen nicht nachweisbar.

Um die Menge der sich bildenden arsenigen Säure zu

ermitteln, erwärmte ich 5 Tage hindurch 0,5 Grm. Schwefelarsen mit Wasser und bestimmte die arsenige Säure in Form von pyroarsensaurer Magnesia; das Gewicht der pyroarsensauren Magnesia betrug 0,0389 Grm.

Diese Experimente bestätigen also, dass die Oxydation des Schwefelarsens auch dann eintritt, wenn keine organischen Körper zugegen sind; es genügt dazu blos Wasser und der Einfluss mässiger Wärme.

Experimente mit dem als Farbstoff benutzten Auripigment.

Das in dem Handel vorkommende Auripigment enthält oft freie arsenige Säure und zwar manchmal in ansehnlicher Menge. Ich liess mir aus einem Klausenburger Geschäfte schöne goldgelbe, plattenförmige Krystalle von Auripigment holen, welche mit etwas Eisen verunreinigt waren.

Dieses zu den folgenden Experimenten benutzte Auripigment wurde möglichst fein pulverisirt. Ein Gramm Auripigment, 1 Liter Wasser und 20 Grm. zerkleinertes Pankreas wurden in ein Becherglas gebracht und in den Brütofen gestellt.

I. Nach 24 Stunden wurden, nachdem das verdampfte Wasser ersetzt worden war, 100 Ccm. der Flüssigkeit herausgenommen und filtrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, und es entstand, nebst einigen weissen Flocken, welche sich sehr schwer ballten und die Filtration erschwerten, keine Spur eines gelben Niederschlages. Das salzsaure Filtrat, zu wiederholten Malen mit H_2S behandelt, ergab keinen Niederschlag, es wurde dadurch blos eine schwache Opalisirung hervorgerufen.[1])

II. Am dritten Tage wurden aus eben demselben Zersetzungsgemisch wieder 100 Ccm. Flüssigkeit abfiltrirt, auch diese ergaben, so wie die frühere, ein negatives Resultat.

III. In den am fünften Tage abfiltrirten 100 Ccm. Flüssigkeit entstand auf Zusatz von Salzsäure ein Niederschlag, der keine bestimmt gelbe Färbung zeigte, in welchem jedoch die Gegenwart des Arsens auf die Art nachgewiesen werden konnte, dass man denselben mit Chlor oxydirte, die etwa entstandene Arsensäure durch Einleiten von

[1]) Bei den Experimenten mit Auripigment konnte man wahrnehmen, dass die Flüssigkeit viel schwerer filtrirte, als bei den Experimenten mit auf nassem Wege dargestelltem Schwefelarsen.

schwefliger Säure reducirte und nach Entfernung der letzteren durch Kochen, in die saure Lösung H_2S-Gas eingeleitet hatte. Der in sehr geringer Menge entstandene gelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Cyankalium und kohlensaurem Natron in einem Reductionsröhrchen erhitzt, bei welcher Gelegenheit Abscheidung metallischen Arsens beobachtet wurde.

Die von dem durch Salzsäure entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen geringen gelben Niederschlag, welcher, in Arsensäure übergeführt und mit Magnesiasolution zusammengebracht, einige Milligramme arsensaure Ammoniakmagnesia gab.

Um nachzuweisen, ob aus dem Auripigment während der Fäulniss auch Arsensäure sich bilde, wurden ungefähr 1 Grm. Auripigment, 10 Grm. Pankreas und 200 Ccm. Wasser sieben Tage hindurch in dem Brütofen erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit einer überschüssigen Menge Ammon und Magnesiasolution zusammengebracht, worauf sogleich ein ansehnlicher krystallinischer Niederschlag entstand. Dieser wurde auf dem Filter mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit schwefligsaurem Natron erwärmt. Dann wurde durch Kochen die überschüssige Menge schweflige Säure entfernt und in die Flüssigkeit H_2S eingeleitet. Der entstandene geringe gelbe Niederschlag lieferte den Beweis, dass auch aus dem Auripigment, wenn auch etwas später als aus dem auf nassem Wege erhaltenen Schwefelarsen Arsensäure gebildet wird. Also jener auf Magnesiasolution entstandene Niederschlag bestand neben geringer Menge arsensaurer Ammon-Magnesia hauptsächlich aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Aus diesen mit Auripigment angestellten Versuchen geht hervor, dass dasselbe in Gegenwart faulender organischer Körper viel schwerer als das auf nassem Wege dargestellte Schwefelarsen oxydirt wird. Diese Eigenthümlichkeit kann in nichts Anderem, als in der verschiedenen physikalischen Natur beider Körper eine Erklärung finden. Das auf nassem Wege dargestellte Schwefelarsen — aus der salzsauren Lösung der arsenigen Säure durch Einwirkung von H_2S gewonnen — wird in Form eines feinen gelben Pulvers gefällt, während das auf trocknem Wege dargestellte Auripigment in goldgelben glänzenden Platten krystallisirt. Demnach bietet das Schwefelarsen in seinem fein zertheilten Zustande der Einwirkung des Sauerstoffs eine viel grössere Oberfläche dar, als das künstlich dargestellte Auripigment,

in welchem die Cohäsion zwischen den Molekülen eine viel grössere sein wird.

Wir haben uns bisher mit den Oxydationsproducten des Schwefelarsens befasst, welche dann gebildet werden, wenn dasselbe sich in einem neutralen Medium, z. B. Wasser, mit faulenden organischen Körpern zusammengebracht wird. Vom physiologischen Standpunkte betrachtet, genügen diese Experimente nicht, weil die Reactionen der im Verdauungscanal auftretenden Medien nicht berücksichtigt worden sind.

In dem Magen z. B. beschränkt die unter normalen Verhältnissen sauer reagirende Flüssigkeit die Auflösung des Schwefelarsens. Ganz anders aber verhält sich die Sache, wenn das Schwefelarsen in den Dünndarm gelangt; dort kommt es gewöhnlich mit Flüssigkeiten von alkalischer Reaction, z. B. dem Dünndarmsafte, Bauchspeicheldrüsensecrete und der Galle zusammen. In den beiden ersteren ist nun auch die alkalische Reaction durch die Gegenwart kohlensaurer Alkalien bedingt; hier gelangt also das Schwefelarsen in solche Medien, welche dasselbe sehr leicht auflösen.

Nehmen wir den Fall, dass das Schwefelarsen in den Darmcanal gelangt, so zersetzt es sich dort bei der Gegenwart des kohlensauren Natrons nach folgender Gleichung:

$$As_2S_3 + 3Na_2CO_3 = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3CO_2;$$

demnach bildet sich also neben CO_2 sulfoarsenigsaures Natron und arsenigsaures Natron.

Wenn von der letzteren Verbindung nun bestimmt nachgewiesen ist, dass sie, in den Organismus aufgenommen, eine giftige Wirkung enthalte, so kann man eine ähnliche Wirkung des sulfoarsenigsauren Natrons nach physiologischen Grundsätzen auch nicht in Zweifel ziehen, da dasselbe in den Organismus aufgenommen, zu arseniger Säure oxydirt werden kann.

Ueber die Frage, ob das Schwefelarsen in alkalischen Medien rascher oxydirt wird, als bei den früher erwähnten Versuchen, wo Wasser allein angewendet wurde, stellte ich folgende Experimente an:

I. 0,5 Grm. Schwefelarsen, 10 Grm. Pankreas wurden mit Wasser und einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron in einem Becherglase zusammengebracht und 2 Tage hindurch in dem Brütofen stehen gelassen.

Da das kohlensaure Natron lösend auf das Schwefelarsen wirkt, dasselbe aber dann auf Zusatz von Salzsäure wieder als Schwefelarsen sich abscheidet, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$As_2S_3 + 3NaCO_3 = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3CO_2$$
$$Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 6HCl = 6NaCl + 3H_2O + As_2S_3,$$

so filtrirte ich die Flüssigkeit, säuerte sie mit Salzsäure an, worauf, wie auch aus der Gleichung ersichtlich ist, ein sehr starker gelber Niederschlag entstand, welcher in Arsensäure übergeführt und dann als pyroarsensaure Magnesia bestimmt, 0,1257 Grm. ergab.

Die von dem gelben Niederschlage abfiltrirte salzsaure Lösung gab, mit H_2S behandelt, einen reichlichen Niederschlag, welcher in Arsensäure übergeführt und als pyroarsensaure Magnesia bestimmt, 0,1318 Grm. wog.

II. Bei einem zweiten Versuche wurden eben so viel Schwefelarsen, Pankreas und Na_2CO_3 3 Tage hindurch in dem Brütofen erwärmt.

Der durch Salzsäure entstandene bedeutende Niederschlag wurde nicht weiter untersucht, sondern nur jener, welcher aus dem salzsauren Filtrate durch H_2S erhalten wurde; dieser ergab 0,1927 Grm. pyroarsensaure Magnesia. Die Menge der so erhaltenen pyroarsensauren Magnesia stellt ohne Zweifel klar, dass das Schwefelarsen in einem alkalisch reagirenden Medium bei Gegenwart faulender organischer Körper eine solche Menge Arsenoxydverbindungen liefert, welche, in den Organismus aufgenommen, giftige Wirkung entfalten können.

Diese Frage über die giftige Natur des Schwefelarsens muss durch directe Versuche an Thieren beantwortet werden.

Der chemische Vorgang, welcher bei der Fäulniss organischer Körper stattfindet, ist, wie aus diesen Experimenten hervorgeht, nicht nur fähig, eine an und für sich unschädliche anorganische Verbindung, wie es das natürliche oder

künstliche Schwefelarsen ist, in die höchst giftigen Arsenoxydverbindungen umzuwandeln, sondern auch als fast die einzige Ursache zu betrachten dessen, dass in Fällen von Vergiftungen mit organischen Verbindungen, wie z. B. mit Alkaloiden oder sonstigen giftigen Pflanzenbestandtheilen, die Gegenwart des Giftes nicht nachgewiesen werden kann. Im letzteren Falle werden die Chancen für den positiven Nachweis des Giftes um so mehr schwinden, je längere Zeit das betreffende corpus delicti dem Fäulnissprocesse ausgesetzt worden war.

Dies kann aber auch nicht anders sein! Die organischen Körper werden früher in den Fäulnissprocess hineingerissen, als die mehr stabilen Verbindungen anorganischer Natur.

Dasselbe gilt auch für den Nachweis des Phosphors durch das Mitscherlich'sche Verfahren bei der Phosphorvergiftung. Es gehört sozusagen zu den Ausnahmen, wenn man bei einer Phosphorvergiftung, bei welcher der Tod am 5. bis 6. Tage eingetreten war, in den Magendarmcontentis Phosphor als solchen nachweisen konnte. Der im Darme verlaufende Fäulnissprocess ist in solchen Fällen allein hinreichend, den Phosphor zu oxydiren.

Aus den Resultaten meiner Untersuchungen geht hervor:

1) Bei der Fäulniss organischer Körper werden die leicht oxydirbaren Körper oxydirt, namentlich werden aus dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelarsen, sowie aus jenem im Handel vorkommenden und als Malerfarbe benutzten Auripigment während jener Processe arsenige resp. geringe Mengen Arsensäure gebildet.

2) Bei Vergiftungen mit Schwefelarsen treten die Oxydationsproducte, je nach der Natur des faulenden organischen Körpers, bald früher, bald später auf. Eine wesentliche Rolle spielt bei diesen Processen die gleichzeitige Gegenwart von Wasser und Wärme.

3) Da aus diesen Versuchen hervorgeht, dass die Menge der aus dem Schwefelarsen gebildeten Oxydationsproducte in geradem Verhältnisse mit der Dauer des Fäulnissprocesses steht, so kann in solchen Fällen, wo Vergiftungen mit Schwefelarsen vorkommen und das corpus delicti nach Wochen

oder sogar nach Monaten zur Untersuchung gelangt, auf die Frage: „War die zu dieser Zeit gefundene Menge arseniger Säure im Stande, einem Menschen das Leben zu nehmen?“ der Experte eine bestimmte Antwort nicht geben.

4) Aus Allem geht hervor, dass eine — wie es leider häufig vorkommt — verspätet ausgeführte chemische Untersuchung dem Richter die zu seinem zu fällenden Urtheile erforderliche positive Grundlage nicht zu bieten vermag.

Zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden Hühnerei;

von

Dr. C. O. Cech.

Erste Mittheilung.

Die eigenthümlichen klimatischen Verhältnisse der nördlichen Zone Europas bringen es mit sich, dass sich die Zeit des Eierlegens der Hühner meistens nur auf die vier Sommermonate beschränkt, während die Hühner im warmen Klima entweder das ganze Jahr hindurch oder wenigstens während der acht warmen Monate des Jahres Eier legen.

In Nordrussland bedingen gerade die billigen Verkehrswege während des Winters die Aufstapelung grosser Mengen Eier aus den entlegensten Gegenden des Reiches bei einigen Grosshändlern reich bevölkerter Städte, von wo die Waare in den Kleinhandel übergeht.

Diese beiden Umstände, so wie die grosse Temperaturdifferenz, der die Eier beim Uebergange aus dem strengen Winter in die heisse Sommerszeit ausgesetzt sind, so wie nicht minder die hier übliche Aufbewahrungsmethode in frischem feuchten Hafer verursachen ein Verderben der Eier in so ungeheurem Maassstabe, dass einzelne Grosshändler jährlich über 500,000 Stück verdorbener Eier zu verfügen

haben, die ihrer Natur nach als vollkommen unbrauchbarer Ballast der Vernichtung anheimfallen. In einigen grossen Städten Russlands erreicht die Menge der auf diese Art unbrauchbar gewordenen Eier eine fast unglaubliche Höhe.

Da die organische Substanz des Eies selbst im Zustande der beginnenden oder bereits vollendeten Zersetzung immerhin noch Bestandtheile von einigem Werth enthält, so liegt der Gedanke nahe, ob es nicht möglich wäre, dieselben in irgend einer Weise der technischen Verwendung zuzuführen.

Der Gedanke einer Verwerthung fauler Eier kann selbst dann, wenn derselbe zu positiven Resultaten führen sollte, nur in solchem Falle materiellen Erfolg in Aussicht stellen, wenn man nicht über Dutzende und Hunderte — sondern über viele Hunderttausende verdorbener Eier zu verfügen hat, das heisst, wenn das zu verarbeitende, an und für sich werthlose Rohmaterial in Hunderten und Tausenden von Centnern ohne Kosten zu haben ist.

Ueber das Wesen und den Entwicklungsgang des Zersetzungsprocesses in faulenden Eiern liegen keine Erfahrungen vor; zur Feststellung desselben mussten demnach Hunderte von faulen Eiern in den verschiedensten Graden der Zersetzung geöffnet, untersucht und je nach ihren Eigenschaften in Gruppen zusammengestellt werden.

Die Ursachen der Zersetzung im Ei sind mannigfache, dieselben sind aber zum grössten Theil auf ungünstige Temperaturverhältnisse zurückzuführen, bei denen die frischen Eier aufbewahrt werden, so wie nicht minder auf die schädliche Einwirkung feuchter Luft oder sogar auf directes Eindringen des Wassers, das in geringster Menge durch die Poren der Eierschale aufgesogen, eine rasche Zersetzung des Eies verursacht.

Der Inhalt faulender Eier ist seinem Aeusseren nach in Gruppen zu theilen, die genau den einzelnen Zersetzungsstadien entsprechen, und erst auf Grundlage dieser Kenntniss wäre es möglich, die Zersetzung und Umsetzung der Bestandtheile der Eisubstanz auch in qualitativer und quantitativer Richtung zu verfolgen.

Den äusseren Eigenschaften nach zerfallen die faulen

Eier während der fortschreitenden Zersetzung in folgende Gruppen:

I. Gruppe. Bei beginnender Zersetzung wird das Eiweiss flüssiger, wässriger, der Dotter sprengt das Dotterbläschen (die peripherische Schichte), und obzwar sich noch beide constituirenden Bestandtheile des Eies — das Albumin und der Dotter — von einander wenigstens theilweise trennen lassen, so fliessen an den Berührungsflächen demnach schon Eiweiss und Dotter in einander.

II. Gruppe. Bei weiterer Zersetzung vermischen sich Eiweiss und Dotter so vollständig, dass der ganze Inhalt des Eies einen gleichartigen dicken, käsigen, zuerst weisslichen, dann gelblichen und schliesslich grünlichen Brei darstellt, der

III. Gruppe. bei fortschreitender Zersetzung immer flüssiger wird und schliesslich in eine gelbliche oder grünliche Jauche übergeht.

IV. Gruppe. Bei vollständiger Ruhe des Eies und bei Abschluss von Feuchtigkeit, hingegen bei einer stetigen Temperatur von ca. 14°, bleibt der Dotter ganz, während die gasförmigen Zersetzungsprodukte und das Wasser des Eiweisses durch die Poren der Eischale diffundiren und ein Rest des zersetzten Eiweisses sich in Form einer Kruste um den Eidotter legt. Der Dotter behält hierbei seine ursprüngliche Form, plattet sich höchstens an der oberen Fläche ab und das Ei erscheint zur Hälfte leer.

In diesem Zustande befinden sich fast alle jene Eier, die für zoologische, resp. ornithologische Studien getrocknet und in Eiersammlungen aufbewahrt werden.

V. Gruppe. Sehr häufig und zwar dann, wenn die peripherische Schichte des Dotters sehr fest ist, erstreckt sich der Zersetzungsprocess nur auf das Eiweiss, der Dotter schrumpft mitten in der faulenden Flüssigkeit zu einer schwarzen festen Masse zusammen und behält seine Form unverändert.

VI. Gruppe. In solchen Eiern, bei denen sich der sogenannte „Hahnentritt“ befindet, beginnt die Zersetzung nicht von der Peripherie — das ist beim Eiweiss —, sondern vom Mittelpunkte des Eies. Solche Eier zeigen einen in Zersetzung begriffenen, vollkommen wässrigen Dotter, während das Eiweiss noch intact ist.

VII. Gruppe. Alle in den vorhergehenden Gruppen beschriebenen Zersetzungsstadien gehen nicht in gleicher Zeit vor sich. Die Zersetzung dauert oft eben so viele Monate als Wochen, und hängt davon ab, ob die Eier in Ruhe an einem Orte gelassen werden, so wie nicht minder von der die Eier umgebenden Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit. Die stetige Diffusion der Zersetzungsgase durch die Eierschale wird oft durch Verstopfen und Verkleben der Poren gehindert; in solchem Falle sprengen die Gase selbst die Schale. Die Spannung der Gase in den Eiern der III. Gruppe ist oft eine so grosse, dass dieselben beim Oeffnen des Eies mit Gewalt herausdringen und mit einem Knalle den breiigen und jauchigen Inhalt herausschleudern.

Im grossen Ganzen gleicht der Fäulniss- und Verwesungsprocess der organischen Substanz im Ei jenen Vorgängen, die sich bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen in geschlossenem Raume abspielen, und der Verlauf desselben kann auf diese Art wohl in anschaulichster Weise verfolgt und beobachtet werden.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass es nicht Jedem möglich ist, ein so zahlreiches Versuchsmaterial unter den Händen gehabt zu haben, die Arbeit selbst auch nicht zu den verlockendsten gehört, theile ich diese Beobachtungen mit.

Mich hat bei denselben vor der Hand nur der eine Gedanke geleitet, zu verfolgen und festzustellen, welchen Veränderungen das Eiöl im faulenden Eie unterliegt, in welchem Zersetzungsstadium des Eies es vollständig verschwindet, oder ob es aus dem faulenden Ei etwa in solchem Maasse extrahirt werden könnte, um es einer technischen Verwendung zuzuführen.

Zugleich sollte festgestellt werden, welche Rolle das Eiweiss im faulenden Ei spielt, eine Frage, über die N. Sieber (dies. Journ. 1880) in ihrer Untersuchung über das Faulen des Rocheforter Käses einiges Licht verbreitet hatte.

Die den einzelnen, nun streng fixirten Zersetzungsstadien des Eies entsprechenden quantitativen Daten über die verschiedenen Zersetzungsprodukte des Eies festzustellen, sei einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Eine grosse Anzahl Eier, die den verschiedensten Zersetzungsstadien angehört hatten, wurden theils gruppenweise, theils ohne Rücksicht hierauf geöffnet, der Inhalt derselben von den Eischalen getrennt und die flüssige Masse unter dem Abzuge zur Trockne eingedampft.

Es resultirt stets eine dunkelgelbe äusserst fette bröckelige Masse, welcher der Geruch fauler Eier nicht mehr anhängt und die in ihrem Aeusseren geröstetem oder ausgelassenem (von Fett befreitem) Speck gleichen.

Mit Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol extrahirt gab diese Masse ein dunkelrothes oder dunkelröthlichgelbes dickflüssiges, geruchloses Oel, aus dem sich schon nach wenigen Wochen Krystallflocken fester Fettsäure auszuscheiden beginnen.

Das auf diese Art gewonnene Oel entsprach bei mehreren Versuchen quantitativ vollkommen der Menge des in den frischen Eiern enthaltenen Oels.

Der nach dem Extrahiren des Oels übrig gebliebene Rückstand stellt eine schmutzig weisse erdige Masse dar, welche geronnene Eiweisspartikelchen, stickstoffhaltige Substanzen und die Salze des Eies enthält.

Da aus dem über den Zersetzungsprocess der Eier Mitgetheilten ersichtlich ist, dass die Zersetzung in den sub Gruppe No. III bezeichneten Eiern bereits den Höhepunkt erreicht hat, so wurden solche Eier separat auf den Oelgehalt untersucht, und es wurde gefunden, dass dieselben stets 2—3 % weniger Oel enthielten, als frische Eier, wobei jedoch der eigentliche Verlust an ursprünglicher Eisubstanz durch die Diffusion der Gase nicht festgestellt werden konnte, ein Umstand, der den als Norm angenommenen Maassstab

zwischen Eisubstanz und Oel des frischen Eies — auf faule Eier bezogen verrückt und ein sicheres Urtheil bedeutend erschwert.

Im Durchschnitte wogen 10 Eier 627 Grm. und gaben extrahirt 66,3 Grm. rothgelbes Oel, was einem Durchschnittsgehalte von ca. 10,5 % entspricht.

Da im frischen Hühnerei durchschnittlich gefunden werden:

26,101 Trockensubstanz,
1,03 Asche,
11,27 Oel,

bei einem Durchschnittsgewichte des Eies sammt Schale (welche 1,2 Grm. wiegt) von 64,4 Grm., so ist der Unterschied zwischen dem Oelgehalt der frischen und faulen Eier ein kaum merklicher, und derselbe ist im Vergleiche zum Gesammtgewichte der Eier nur dann ein geringerer, wenn die Eier der Gruppe III angehören, steigt hingegen um 1 bis 2 % über das Normale, wenn sich die Eier im Zersetzungsstadium der Gruppe II befinden.

Die einzelnen Gruppen auf ihren Oelgehalt untersucht, haben ergeben, dass die Gruppen II und IV stets im Verhältnisse zum Gesammtgewicht das meiste Oel enthalten, wobei bei der Gruppe III festzustellen war, ob das in Zersetzung begriffene Ei nicht bereits durch Diffusion der Gase wesentlich an Gewicht verloren hat, so dass der Mehrgehalt an Oel, verglichen mit dem Gesammtgewicht frischer Eier, nur ein scheinbarer war.

Wägungen der in die Gruppen II und III gehörenden Eier haben ergeben, dass das Gesammtgewicht derselben im Vergleiche zum frischen Ei in der That stets 1—2,5 Grm. weniger beträgt, und dass der harte Dotter der Gruppe IV alles Oel, so wie ein im frischen Zustande befindliches Ei enthält.

Im Ganzen genommen gaben faule Eier, deren Mehrzahl stets der Gruppe II angehörten, fast ebenso viel Eieröl als frische, und sowohl das isolirte Oel für sich, als die durch Abdampfen gewonnene trockne gelbe fette Masse liessen sich mit Soda sehr gut verseifen.

Die Seife — möge sie aus blossem Oel oder aus der Trockensubstanz hergestellt werden, oder möge man diese als Füllmasse bereits fertiger Seife benutzen — ist vollkommen geruchlos, giebt viel Schaum und lässt nicht im geringsten ihre Provenienz erkennen, wobei die von der Seifenmasse umhüllten Partikelchen der Trockensubstanz (geronnenes Eiweiss, Salze u. s. w.) dem Fabrikate das Aussehen punktirter Marmorseife verleihen.

In solchen Städten, wie St. Petersburg, kann man jährlich Hunderttausend Stück, ja selbst Millionen fauler Eier erhalten, die bis jetzt in die Unrathsgruben ausserhalb der Stadt geführt werden müssen. Da ein Tausend Eier im Durchschnitt drei Pud wiegen, so können 1,000,000 Eier allein schon 3000 Pud Rohmaterial liefern, das in irgend einer Weise Verwendung finden könnte.

Ich bin weit davon entfernt, der Verwendung des Oels zur Fabrikation der niedrigsten Seifensorten (zum Waschen von Fussböden etc.) das Wort zu reden, allein so viel steht fest, dass nicht nur das Oel, sondern auch die organische Substanz der faulen Eier, unter Umständen, die vom Kostenpunkte der Beschaffung und des Transportes des Rohmaterials abhängen, irgend eine Verwendung finden könnte.

In der Form von jener Trockensubstanz, die man durch Austrocknen oder Abdampfen erhält, können Tausende von Centnern fauler Eier, ebenso wie die Fisch- und Fleischabfälle dort Verwendung finden, wo thierische Abfälle technisch verarbeitet werden, namentlich könnten sie in der Form von Compost, Guano, Poudrett und Kunstdünger dem Ernährungsprocesse landwirthschaftlicher Kulturpflanzen[1]) zugeführt werden. Eine Mittheilung über die qualitativen und quantitativen Veränderungen der organischen Substanz während des Zersetzungsprocesses der faulen Eier in den von mir aufgestellten sieben Gruppen sei einem späteren Berichte vorbehalten.

St. Petersburg, September 1880.

[1]) 100 Theile Dotterasche enthalten 60,1 % Phosphorsäure.

Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole;

von

Dr. C. O. Cech.

Die Chlorphenole, deren Kenntniss wir den schönen Arbeiten Ferd. Fischer's, A. Faust's u. A. verdanken, haben bis jetzt keine technische Verwendung gefunden. Ihre nahe Verwandtschaft mit dem Phenol legt den Gedanken nahe, ob das Phenol durch die Chlorirung seine werthvollen Eigenschaften als Desinfectionsmittel vollständig eingebüsst hat, oder ob dieselben auch in den Chlorphenolen erhalten bleiben. Versuche haben erwiesen, dass in gewisser Richtung die desinficirenden und heilkräftigen Eigenschaften des Phenols durch jene der chlorirten Phenole sogar übertroffen werden. — Es ist wiederholt beobachtet worden, dass beim Behandeln von eiternden Wunden mit Carbolsäure der Heilungsprocess bei Weitem nicht so rasch verläuft, als bei gleichzeitiger Anwendung von Phenol und Chlorkalk.

M. P. Dianin hat gefunden, dass Phenol und Chlorkalk in gegenseitige Reaction treten, als deren Resultat sich die gleichzeitige Bildung von Mono-, Di- und Trichlorphenol ergiebt. Aus diesem Chlorphenolkalkgemische können die Chlorphenole durch eine starke Säure isolirt und durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt werden. Ob jedoch diese Methode sich mit Vortheil fabrikatorisch ausbeuten lässt, ist sehr zu bezweifeln.

Da in der chirurgischen Praxis die Anwendung von Phenol in Folge seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften ebenso mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, wie die Verwendung des einer steten Zersetzung unterworfenen Chlorkalks, dessen Chlorgehalt allein die Wirkungskraft der Wundverbände steigert, so lag es nahe, Versuche anzustellen, um direct aus dem Phenol ein Heilmittel zu erhalten, das gleichzeitig die Anwendung des Chlorkalks entbehrlich machen und weniger ätzend wirken würde, als die Carbolsäure.

Es wurde demnach getrachtet, die Bildung von chlorirten Phenolkalkverbindungen ganz zu umgehen und ein Gemisch von Chlorphenolen, das jedenfalls heilkräftiger wirken müsste, als das Phenol allein, in billigster Weise aus hochsiedenden Kresolen zu erhalten. Allein da bei diesen Versuchen Feuererscheinungen eintraten, so musste zu der directen Chlorirung der Carbolsäure durch Chlorgas geschritten werden, eine Methode, die zwar an und für sich theuer, bislang als einziger Weg festgehalten werden muss.

Eine wesentlich billigere Herstellung ist vor der Hand nicht gut möglich, doch ist wohl zu erwarten, dass sich bei der Fabrikation eines Gemisches von Chlorphenolen, das man etwa als „Polychlorphenol" bezeichnen könnte, im Grossen Vortheile erzielen lassen, die eine entsprechende Reducirung des Preises herbeiführen würden.

Zur Zeit stellt sich der Preis eines Kilo des Gemisches von Chlorphenolen, das direct statt des Phenols zum Imprägniren der Verbände verwendet werden kann, auf 10 M.

Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass unter den Chlorphenolen das Trichlorphenol entweder ausschliesslich oder am meisten desinficirend wirkt, und dass die ätzenden und giftigen Eigenschaften des Phenols mit zunehmender Aufnahme von Chlor abnehmen.

Allein da die Anwendung von reinem Trichlorphenol[1]) zu chirurgischen Zwecken bedeutend theurer zu stehen käme, als jene des Phenols, und in dem von mir erhaltenen Gemische von Chlorphenolen das Trichlorphenol die Hauptrolle spielt, während intactes Phenol, sowie Mono- und Dichlorphenol nur in geringer Menge vorkommen, so dürfte es für den Anfang genügen, die Verbände nur mit dem Chlorphenolgemische zu imprägniren.

Das Chlorphenolgemisch stellt eine blutrothe krystallinische Masse dar, es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch, es schmeckt bitter, es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, und ist an und für sich angewendet bedeutend weniger ätzend, als die Carbolsäure.

[1]) 1 Kilo kostet 14 M.

Durch wiederholtes Abpressen des rothen Krystallmagma zwischen Fliesspapier erhält man glänzend weisse, aus Aether wawellitartig krystallisirende, prismatische Nadeln, die aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser niedergeschlagen, in weissen Flocken herausfallen.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle werden in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung direct zum Imprägniren der Verbände verwendet.

Ich bin sowohl mit der Feststellung der desinficirenden Eigenschaften der drei Chlorphenole, als mit der Erforschung der Wirkung des Chlorphenolgemisches bei der Heilung eiternder Wunden beschäftigt.

Vergleichsweise durchgeführte Versuche werden ausserdem ergeben, in wie fern das Trichlorphenol gährungshemmend und antibacteriell wirkt und ob es, wie nach den bisherigen Erfahrungen, nahezu mit Bestimmtheit zu erwarten wäre, in der chirurgischen Praxis das Phenol und den Chlorkalk theilweise oder vollständig ersetzen, und auch als Desinfectionsmittel Verwendung finden kann.

Bis jetzt wird das Material für die Chlorphenolverbände nach meinen Angaben nur in einer chemischen Fabrik im Grossen dargestellt, und über seine chirurgische Verwendbarkeit werden Versuche in hiesigen Krankenhäusern angestellt. Um diese Frage baldigst ihrer Lösung entgegen zu führen, wäre es wünschenswerth, so viel als möglich Versuche zu machen. Chlorphenolverbände, die in derselben Weise angefertigt sind, wie die Phenol-, Thymol- und Salicylsäureverbände, liefert die Fabrik des H. Alex. Wentzel, St. Petersburg, Kasanskaja No. 3.

St. Petersburg, August 1880.

Ueber das Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung;

von

Isidor Bing.

Es wurden bis jetzt noch in einer verhältnissmässig geringen Anzahl von Pflanzen-Rohstoffen Nitrate nachgewiesen und quantitativ bestimmt. Zuerst ermittelte Schlösing[1]) den Salpetersäuregehalt des Tabakblattes; ferner in den Rüben Sutter und Alwens[2]), Zöller[3]), H. Schultze und E. Schulze[4]), Frühling und Grouven.[5]) Das Gleiche geschah in einigen Wurzeln, Stengeln, Blättern, Blüthen etc. von Wulfert[6]) und Anderen.

Zu meinen Bestimmungen der Salpetersäure bediente ich mich der von Tiemann[7]) modificirten Schulze'schen Methode.

Die Operation gestaltet sich aber dadurch weniger einfach, dass man das erhaltene wässrige Decoct in Folge der darin enthaltenen grossen Mengen von Extractivstoffen nicht unmittelbar zur Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann. Es kommen nämlich auf 40 Proc. Extract nur ungefähr 0,02 Proc. Salpetersäure in gebundener Form. Um die Bestimmung mit genügender Genauigkeit vornehmen zu können, muss man in Folge dieses geringen Gehaltes an Salpetersäure mindestens 20 Grm. Substanz verwenden. Das eingeengte Decoct bildet zuletzt eine zur Salpetersäurebestimmung ungeeignete syrupartige Flüssigkeit. Das vor Allem zur Entfernung der die Salpetersäurebestimmung störenden

---

[1]) Ann. d. Chim. 1854 [3] **40**, 479; auch dies. Journ. **62**, 142.
[2]) Oekonom. Fortschr. **1**, 107.
[3]) Journ. f. Landwirthschaft 1866, S. 480.
[4]) Landwirthschaftl. Vers.-Stat. 1867, **9**, 434 und 1872, **15**, 170.
[5]) Das. 1867, **9**, 31.
[6]) Dissertationsschrift d. phil. Fac. Rostock; auch Landwirthsch. Vers.-Stat. 1869, **12**, 434; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, **9**, 400.
[7]) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, **6**, 1038.

organischen Extractivstoffe von mir angewandte Verfahren, welches auch in anderen Fällen gute Dienste leisten dürfte, ist folgendes:

Die bis nahe zum Siedepunkte erhitzte Extractlösung wird mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss an Bleiessig ist hierbei möglichst zu vermeiden, da diese Flüssigkeit sich sonst in Folge der Contraction der Papierfasern nur ausserordentlich schwer filtriren lässt. Der flockige, gelbe bis braungelbe Bleiniederschlag setzt sich bald ab und wird durch Decantiren ausgewaschen und (am zweckmässigsten unter Absaugen) filtrirt. Das Filtrat wird behufs Entfernung des geringen Ueberschusses an Blei mit etwas concentrirter Glaubersalzlösung versetzt, bis auf ungefähr 20 Ccm. eingedampft, wobei sich das Bleisulfat ziemlich vollständig ausscheidet und abermals filtrirt. Das klare Filtrat eignet sich nun ganz gut zur Bestimmung der Salpetersäure, schäumt aber beim nachherigen Kochen im Kölbchen sehr stark, so dass es fast unmöglich wird, die Bestimmung ohne starken Verlust durchzuführen. Durch Zusatz von ein wenig Paraffin wird aber diesem Uebelstande vorgebeugt, ohne dass dadurch der Verlauf der Operation gestört würde.[1])

Auf diese Weise bestimmte ich die Salpetersäure in vier typischen Theesorten, ferner in Maté, Valonea und Kaffee, welche meines Wissens bis jetzt noch nicht auf einen Gehalt an Salpetersäure untersucht wurden. Dass die letztere nicht in ungebundener, sondern blos in gebundener Form vorhanden ist, unterliegt keinem Zweifel. Wohl aber bleibt es zweifelhaft, in welcher Bindungsform die Salpetersäure vorhanden ist. Nur eingehende, zeitraubende Untersuchungen könnten in dieser Richtung weiteren Aufschluss geben. Für den vorliegenden Zweck genügt es wohl, der Analogie nach anzunehmen, dass, so wie bei den Runkel-

[1]) Versuche, die Scheidung mittelst Kalkmilch, Barytwasser oder Bleiessig durchzuführen, ergaben, dass durch letzteren die organischen Substanzen am vollständigsten gefällt werden und er demnach den Vorzug verdient.

rüben, die Salpetersäure in der Form von Kalisalpeter vorhanden ist.

Ich stelle nun die Resultate der Analysen in folgender Tabelle zusammen:

Name der Substanz.	Gewicht der angewandten Substanz.	Gefundene Ccm. Stickoxyd bei 760 Mm. und 0°.	Procente Salpetersäure.	Procente salpetersaures Kali.
Schwarzer Souchong Thee	20,230	1,854	0,022	0,041
Pecco Blüthenthee	15,728	1,820	0,028	0,052
Grün. young Haysan Thee	18,970	2,333	0,030	0,056
Gelber Oolong Thee	18,668	2,201	0,029	0,053
Maté	19,737	2,289	0,028	0,052
Valonea	11,071	1,835	0,040	0,075
Kaffee roh	19,645	2,325	0,029	0,054
„ gebrannt	20,229	1,849	0,022	0,041

Die untersuchten Theesorten bezog ich von Hrn. C. Trau in Wien, sie sind als ächt und die Zahlen als verlässlich zu betrachten.

Wie vorstehende Tabelle zeigt, enthält der chinesische Thee Nitrate; allerdings ist deren Menge nicht gross, doch auch nicht so gering, als dass man dieselbe übergehen dürfte. Es weichen die gefundenen Procente an Nitraten bei den einzelnen Theesorten zu wenig von einander ab, um daraus weitere Schlüsse machen zu können. Die oben angegebenen Procentzahlen beziehen sich übrigens auf lufttrockne Substanz; bei der Umrechnung auf die Trockensubstanz würden natürlich etwas höhere Nitratgehalte resultiren.

Die Salpetersäurebestimmung im Maté, welchen ich von den Herren Franz Wilhelm u. Co. in Wien bezog, ergab ein Resultat, das mit denen beim Thee gefundenen übereinstimmt. Eine eingehendere Analyse des Maté ergab bezüglich der Gehalte an Gerbstoff (6,34 %), Extract (28,89 %), Gesammtasche (5,72 %), in Wasser lösliche Asche (2,30 %) und Wasser (8,88 %) eine Zusammensetzung, welche der

des chinesischen Thees nahe kommt, übereinstimmend mit bereits veröffentlichten Analysen dieses Genussmittels.

Die Valonea war von mittlerer Qualität und enthält nach der Analyse des Herrn E. Ressel, welcher mir diese Daten aus einer von ihm ausgeführten grösseren Untersuchung freundlichst mittheilte, 22,24 % Gerbstoff, 40,28 % Extract, 16,63 % Wasser und 2,29 % Asche.

Der gebrannte Kaffee enthält, wie vorauszusehen war, weniger Nitrat als der ungebrannte, indem offenbar beim Brennen ein Theil des Nitrates zerstört wird.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich bei allen Bestimmungen das erhaltene Stickoxyd zur Controle durch Eisenchlorür absorbiren liess. Es blieben nie mehr als 0,3 Ccm. eines Gasresiduums, was mit Wulfert's Angaben[1]) vollkommen übereinstimmt.

Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule.

Wien, im Juni 1880.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure;

vorläufige Mittheilung

von

Bruno Beyer.

Von den Derivaten der Isophtalsäure sind bisher nur sehr wenige genauer beschrieben worden. Im Besitze einer grösseren Menge von reiner, nach dem Verfahren von Fittig dargestellten Isophtalsäure bin ich damit beschäftigt, einige Abkömmlinge derselben zu untersuchen.

---

[1]) Dissertationsschrift der phil. Fac. Rostock; auch Landwirthschaftl. Vers.-Stat. 1869, **12**, 434; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, **9**, 400.

Die Säure wird durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor in das Chlorid und dieses durch vorsichtiges Eintragen in wässriges Ammoniak in das Amid übergeführt. Man erhält so das Isophtalylamid als weisses, leichtes Pulver, welches von siedendem Alkohol nur in sehr geringer Menge, von den übrigen, gewöhnlichen Lösungsmitteln fast gar nicht aufgenommen wird. Dasselbe zeigt den Schmelzpunkt 265°; eine Stickstoffbestimmung ergab 16,75 % N (ber. 17,07 %). Beim Erhitzen mit Phosphorsäure-Anhydrid liefert es Metadicyanbenzol, welches den Schmelzpunkt 156° hat; bei einer Stickstoffbestimmung wurden gefunden 21,72 % N (berechn. 21,88 %).

Ferner habe ich begonnen, die Nitroisophtalsäuren darzustellen und dieselben in andere substituirte Isophtalsäuren überzuführen. Beim Behandeln der Säure mit rother, rauchender Salpetersäure entsteht in vorwiegender Menge die bereits von Fittig beschriebene Nitroisophtalsäure, welche in schönen Blättchen krystallisirt. Die von mir erhaltene zeigt den richtigen Schmelzpunkt, 249°; sie ergab bei einer Stickstoffbestimmung 6,63 % N (ber. 6,63 %). Neben dieser Nitroisophtalsäure entsteht gleichzeitig eine isomere Verbindung, welche in kleinen Nadeln krystallisirt, die bei langsamer Abscheidung meist zu kugeligen, körnigen Aggregaten vereinigt sind. Diese Säure schmilzt bei 260°; eine Stickstoffbestimmung lieferte 6,70 % N (ber. 6,63 %).

Ich beabsichtige, diese kurz erwähnten Derivate der Isophtalsäure eingehender zu untersuchen und hoffe, darüber bald ausführlicher berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Juli 1880.

Zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verbindungen;

von

Dr. Ludwig Schreiner,

Assistenten am Schlosslaboratorium zu Tübingen.

Zum Zwecke der Gewinnung von grösseren Mengen des neutralen Kohlensäureäthers pflegt man sich wohl der eigenthümlichen, bei einer Temperatur von 80° eintretenden Reaction zwischen Oxalsäureäthyläther und metallischem Natrium (oder auch Natriumäthylat) zu bedienen, infolge deren das gewünschte Product gleichzeitig neben etwas Kohlenoxydgas entsteht. Man erhält ihn einfacher durch mehrstündiges Erhitzen von Chlorkohlensäureäthyläther mit überschüssigem absoluten Alkohol bis 100° im Einschliessrohre; am glattesten aber in der Weise, dass man Chlorkohlensäureäthyläther langsam in eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat eintropfen lässt, die sich in einem mit Kühlrohr verbundenen Kolben befindet. Das nach diesem, bei ähnlichen Darstellungen von mir schon früher erprobten und auch bereits beschriebenen[1]) Verfahren gewonnene Product war eine angenehm riechende, bei 125° (Barometerstand = 733 Mm.) siedende Flüssigkeit von 0,9735, also dem normalen, specifischen Gewicht, und wies sich auch durch das Ergebniss der Dampfdichtebestimmung als der verlangte Aether aus.

0,0968 Grm. gaben nach Victor Meyer's Methode der Dampfdichtebestimmung 21,0 Ccm. Luft, bei 726 Mm. Barometerstand und 14,0° Temperatur.

	Berechn. f. $C_5H_{10}O_3$.	Gefunden.
Dampfdichte	4,08	4,00

Die Leichtigkeit, mit der sich der genannte Aether auf die zuletzt beschriebene Weise gewinnen lässt, bewog mich,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 8 ff.

nach dem gleichen Verfahren auch die Darstellung der gemischten Aether der Kohlensäure zu versuchen.

Zunächst liess ich Chlorkohlensäureäthyläther, vom normalen Siedepunkte 94°, auf eine frisch bereitete Lösung von Natriummethylat einwirken. Nach beendeter Reaction wurde das gebildete Chlornatrium, ebenso wie der Ueberschuss an Methylalkohol, durch Wasser entfernt und aus dem Reste durch Entwässerung mit Chlorcalcium eine Flüssigkeit gewonnen, deren grösster Theil unter einem Drucke von 730 Mm. constant bei 104° siedete; nur ein kleiner Theil war bei 91° übergegangen, ein Zeichen, dass, wie sich aus dem Späteren ergeben wird, gleichzeitig etwas Kohlensäuremethyläther, $CO\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$, neben dem gemischten Aether entstanden war.

Der bei 104° siedende Antheil war in der That der gewünschte Methylokohlensäureäthyläther,

$$CH_3O(CO)OC_2H_5.$$

Ich will ihn kurz mit dem Symbol (Me-Ae) bezeichnen. Derselbe mischt sich nicht mit Wasser, wohl aber mit Alkohol und Aether. Sein Geruch erinnert lebhaft an den des Kohlensäureäthers; sein specifisches Gewicht ist = 1,0372. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Dampfdichtebestimmung sind folgende:

1) 0,3295 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2252 Grm. Wasser und 0,5607 Grm. Kohlensäure.

2) 0,4826 Grm. gaben 0,3385 Grm. Wasser und 0,8130 Grm. Kohlensäure.

3) 0,2550 Grm. gaben 0,1800 Grm. Wasser und 0,4322 Grm. Kohlensäure.

4) 0,2622 Grm. gaben 0,2061 Grm. Wasser und 0,4422 Grm. Kohlensäure.

		Gefunden.				
	Ber. f. $C_4H_8O_3$.	1.	2.	3.	4.	Mittel.
C	46,15	46,36	45,94	46,24	45,99	46,13
H	7,70	7,60	7,79	7,84	8,73	7,99

5) 0,0575 Grm. Dampf verdrängten 14,00 Ccm. Luft bei 730,1 Mm. Barometerstand und 19° Temperatur.

6) 0,1520 Grm. verdrängten 37,14 Cem. Luft bei 726,8 Mm. Bar. und 16° Temp.

		Gefunden.		
	Ber. f. $C_4H_8O_2$	5.	6.	Mittel.
Dampfdichte	3,60	3,63	3,57	3,60

Hierauf wechselte ich mit den Alkoholradicalen: anstatt Chlorkohlensäureäthyläther auf Natriummethylat liess ich jetzt Chlorkohlensäuremethyläther auf Natriumäthylat einwirken. Der zu verwendende Methyläther war, wie der vorher benutzte Aethyläther, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Er siedete, bei einem Drucke von 730 Mm., constant zwischen 75° und 76°.[1]) Von seiner Reinheit überzeugte ich mich ferner durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

1) 0,6160 Grm., mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,1880 Grm. Wasser und 0,5871 Grm. Kohlensäure.

	Ber. f. $C_2H_3ClO_2$.	Gefunden.
C	25,4 %	26,31 %
H	3,17 „	3,39 „

Das gefundene Plus an Kohlenstoff und Wasserstoff kann bei der bekannten Neigung des Präparates, während der Destillation Salzsäure auszugeben, nicht Wunder nehmen; und da namentlich Chlorkohlensäureäthyläther einen Procentgehalt von 33,18 an Kohlenstoff verlangt, so war an eine irgend beachtenswerthe Verunreinigung des Präparates mit diesem offenbar gar nicht zu denken.

Die Reaction zwischen den jetzt verwendeten Körpern verlief so glatt, wie zwischen den zuerst gewählten. Die entstandene Verbindung, der Aethylokohlensäuremethyläther, abgekürzt (Ae-Me), von der Zusammensetzung:

$$C_2H_5O(CO)OCH_3,$$

hat den gleichen Geruch wie (Me-Ae), aber ein niedrigeres specifisches Gewicht, nämlich 1,0016, und siedet unter einem

[1]) Den Siedepunkt 66,5°—67,5°, den V. Meyer und Wurster angeben (Ber. Berl. chem. Ges. **6**, 965), konnte ich bei keinem der mir von Kahlbaum gelieferten reinen Präparate finden.

Luftdrucke von 730,1 Mm. constant bei 115,5°, also um mehr als 10° höher als jener. Wie vorhin neben (Me-Ae) geringe Mengen von (Me-Me), so waren hier neben dem (Ae-Me) geringe Mengen von (Ae-Ae) gebildet worden. Vielleicht darf man sich den jedesmaligen Vorgang, infolge dessen dies geschah, als in zwei Phasen nach einander verlaufend denken, so dass dafür etwa folgende Gleichungen gelten:

Für den ersten Fall:

1) $Cl(CO)OC_2H_5 + CH_3ONa + CH_3OH = CH_3O(CO)OC_2H_5 + NaCl + CH_3OH$;

2) $CH_3O(CO)OC_2H_5 + CH_3OH = CH_3O(CO)OCH_3 + C_2H_5OH$.

Für den zweiten Fall:

1) $Cl(CO)OCH_3 + C_2H_5ONa + C_2H_5OH = C_2H_5(CO)OCH_3 + NaCl + C_2H_5OH$;

2) $C_2H_5(CO)OCH_3 + C_2H_5OH = C_2H_5(CO)OC_2H_5 + CH_3OH$.

Diese jedenfalls durch secundäre Reaction entstandenen Nebenproducte sind indessen leicht durch fractionirte Destillation vom jedesmaligen Hauptproducte abzutrennen.

Folgende Analysen und Dampfdichtebestimmungen zeugen für die Reinheit des bei 115,5° constant siedenden Präparates.

1) 0,5615 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,4044 Grm. Wasser und 0,9474 Grm. Kohlensäure.

2) 0,1750 Grm. gaben 0,1248 Grm. Wasser und 0,2937 Grm. Kohlensäure.

		Gefunden.		
Berechnet für $C_4H_8O_2$.		1.	2.	Mittel.
C	46,15 %	46,02	45,77	45,89
H	7,70 „	7,99	7,94	7,96

3) 0,1340 Grm. Dampf verdrängten 32,2 Ccm. Luft bei 730,1 Mm. Barometerstand und 18° Temp.

4) 0,0995 Grm. Dampf verdrängten 24,63 Ccm. Luft bei 728,3 Mm. Bar. und 16,5° Temp.

		Gefunden.		
	Berechn. f. $C_4H_8O_2$.	3.	4.	Mittel.
Dampfdichte	3,60	3,66	3,54	3,60

Für die wirkliche Existenz der beschriebenen Metameren spricht, bei der guten Uebereinstimmung der analytischen Zahlenwerthe, zuvörderst die grosse Verschiedenheit der specifischen Gewichte und die Verschiedenheit und Constanz der bezüglichen Siedepunkte; sodann aber auch der Umstand, dass die mitgetheilten Thatsachen nicht blos durch je einen einzigen Versuch gewonnen, sondern durch wiederholte Darstellungen der zwei Körper constatirt worden sind.

Ich füge noch hinzu, dass ich zur Vervollständigung der Reihe auch den Kohlensäuremethyläther,

$$CH_3O(CO)OCH_3,$$

nach dem gleichen Verfahren, wie die besprochenen, dargestellt habe, d. h. aus Chlorkohlensäuremethyläther und Natriummethylat. Derselbe löst sich wenig in Wasser und zersetzt sich damit leicht, so dass seine Reingewinnung im Vergleiche zu derjenigen der bisher genannten Aether ziemlich erschwert ist. Ich fand sein specifisches Gewicht zu 1,060 und seinen Siedepunkt bei 732 Mm. Barometerstand bei 91°.

Die Analyse ergab Folgendes:

1) 0,2750 Grm., mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,1845 Grm. Wasser und 0,4030 Grm. Kohlensäure.

	Berechn. f. $C_3H_6O_3$.	Gefunden.
C	40,00 %	39,95
H	6,67 „	7,45

2) 0,1350 Grm. Dampf verdrängten 38,82 Ccm. Luft bei 726 Mm Luftdruck und 16,5° Temp.

3) 0,2200 Grm. Dampf verdrängten 57,37 Ccm. Luft bei 726 Mm. Barom. und 16,0° Temp.

		Gefunden.		
	Berechnet.	2.	3.	Mittel.
Dampfdichte	3,118	3,25	3,35	3,30

Je mehr die vorhin mitgetheilten Thatsachen den gangbaren Vorstellungen über die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten widersprechen, um so interessanter ist es zu sehen, dass sich zwischen den vier in dieser Arbeit genannten Aethern der Kohlensäure in Bezug auf specifisches Gewicht und Siedepunkt eine ähnliche Gesetzmässigkeit geltend macht,

wie zwischen den von mir früher untersuchten homologen Verbindungen der Glykolsäure.[1]) Ich nenne jene Verbindungen der Glykolsäure homologe, insofern es gestattet sein mag, die Kohlensäure einmal als Oxyderivat der Ameisensäure zu betrachten, in gleichem Sinne, wie man die Glykolsäure als Oxyderivat der Essigsäure anzusehen sich gewöhnt hat.

	Oxyameisensäure.		Oxyessigsäure.	
	Siedepunkt.	Spec. Gew.	Siedepunkt.	Spec. Gew.
Me-Me	91,0°	1,0600	134,5°	1,0845
Me-Ae	104,0	1,0372	138,6	1,0746
Ae-Me	115,5	1,0016	142,0	1,0105
Ae-Ae	125,0	0,9735	158,4	0,9960

Auf Vorschlag des Herrn Professor Hüfner versuchte ich nun auch die Frage nach der Existenz metamerer Harnstoffe nach einem gleich einfachen Verfahren und mit gleich einfachem Materiale zu entscheiden. Wenn auch nach den Untersuchungen von Leuckart[2]) die Existenz solcher Körper wieder sehr zweifelhaft geworden war, so boten anderseits die unzweideutigen Erfahrungen, welche Lossen[3]) im Verlaufe seiner Arbeiten über das Hydroxylamin hinsichtlich der Verschiedenheit der Valenzen des trivalenten Stickstoffatoms gemacht, hinlängliche Veranlassung zu einer Wiederaufnahme von derartigen Versuchen.

Der Beweis für den ungleichen Werth der beiden im Harnstoffe enthaltenen Amide war offenbar geliefert, wenn es gelang, zwei verschiedene Methyläthylharnstoffe dadurch herzustellen, dass man die beiden Alkoholradicale, von denen sich das eine im einen, das andere im anderen Amide befand, gewissermaassen ihre Plätze vertauschen liess.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **197**, 8.
[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 1—38.
[3]) Siehe namentlich seine grosse Abhandlung: Ueber die Structurformel des Hydroxylamins etc., Ann. Chem. Pharm. **186**, 1—74.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst Aethylamidoameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N(CO)OC_2H_5$, vom Siedepunkte 175° [1]), mit überschüssigem, in absolutem Alkohol gelösten Methylamin einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° erhitzt, später der Alkohol verdampft und der feste Rückstand, der so grosse Krystallisationsfähigkeit wie der eigentliche Harnstoff besitzt, 5 bis 6 Mal über Phosphorsäureanhydrid aus wenig Wasser umkrystallisirt. Bei einer zweiten Darstellung wurde der neu gebildete Körper unmittelbar aus der alkoholischen Lösung durch einen Ueberschuss von absolutem Aether ausgefällt. Die in beiden Fällen erhaltene Substanz, der Aethylmethylharnstoff,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N(CO)N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right.,$$

stellt lange, prächtig seideglänzende, weisse Nadeln dar, die an der Luft sehr leicht zerfliessen, in Alkohol leicht, in wasserfreiem Aether gar nicht löslich sind. Der Körper schmilzt bei 105°, um bei 101° wieder zu erstarren. Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1763 Grm. gaben 43,64 Ccm. Stickgas bei 732 Mm. Bar. und 18° Temp.

	Berech. f. $C_4H_{10}N_2O$.	Gefunden.
N	27,45 %	27,38 %

Beim Erhitzen von Aethylamidoameisensäuremethyläther (Siedepunkt 64°) mit alkoholischem Methylamin erhielt ich ganz den gleichen Körper.

Anders war das Resultat, als ich Methylamidoameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N(CO)OC_2H_5$, (Siedepunkt 170°) [2]) mit Aethylamin (in Methylalkohol gelöst) in gleicher Weise erhitzt hatte. Der jetzt entstandene Körper, Methyläthylharnstoff, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}N(CO)N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, hatte nicht jenes seideglänzende Aussehen wie der erste; er kry-

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 124.
[2]) Dies. Journ. [2] **21**, 125.

stallisirte überhaupt schwieriger, und seine Krystallform schien etwas von derjenigen des ersten, wenn auch nur wenig, abzuweichen. Er schmolz schon bei 75°, um bei 72° wieder zu erstarren. Das Ergebniss der Stickstoffbestimmung war folgendes:

0,2030 Grm. gaben 50,06 Ccm. Stickgas bei 733 Mm. Bar. und 19° Temp.

	Berechnet.	Gefunden.
N	27,45 %	27,30 %

Noch habe ich eine Beobachtung mitzutheilen, durch welche eine von Leuckart am Schlusse seiner Arbeit[1]) gemachte Bemerkung Bestätigung zu erhalten scheint. Leuckart spricht nämlich die Vermuthung aus, es könnten vielleicht zwei Körper, die anfangs isomer sind, infolge Erhöhung der Temperatur in eine und dieselbe stabilere Verbindung sich umsetzen. In der That habe ich beobachtet, dass meine beiden Harnstoffe nach öfterem Schmelzen ihren früheren Schmelzpunkt verlieren und nun beide bei 92° zu schmelzen beginnen, während der Schmelzprocess bei beiden immer erst bei 112° sein Ende erreicht. Offenbar liegt es nahe zu vermuthen, es habe sich aus jedem der beiden Metameren durch öfteres Schmelzen zugleich (Me-Me)-harnstoff und (Ae-Ae)-harnstoff gebildet, von welchen ersterer vielleicht schon bei 92° schmilzt, während letzterer thatsächlich erst bei 112,5° zu schmelzen pflegt.

Tübingen, im August 1880.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung;

von

G. Hüfner.

Ich kann der vorstehenden Abhandlung nur hinzufügen, dass ich die darin niedergelegten Untersuchungen des Herrn Dr. Schreiner, der mein Laboratorium jetzt leider ver-

---

[1]) Das. [2] **21**, 36.

lassen muss, weiter fortführen und die Frage nach der Metamerie der hier besprochenen und anderer ähnlicher Verbindungen, um der hohen Bedeutung der Sache willen, erneuten Prüfungen unterwerfen lassen werde.

Tübingen, im September 1880.

Bemerkung zu obiger Abhandlung;

von

H. Kolbe.

In seiner, vor drei Jahren gehaltenen, bekannten Rectoratsrede spricht Kekulé (s. meine Kritik derselben, dies. Journ. [2] 17, 154) aus, dass, wie auf allen Gebieten des Wissens, so auch in der Chemie der Autoritätsglauben gebrochen und dadurch schon die Gefahr des Dogmatisirens gemindert sei. — Ich habe an der citirten Stelle bereits dargelegt, wie falsch diese Behauptung ist; dass Niemandem mehr als gerade Kekulé und seinen Dogmen blinder Autoritätsglauben entgegengebracht ist, und dass Niemand im Dogmatisiren überhaupt mehr geleistet hat, als er.

Kekulé's letzte Dogmen, oder, wie er selbst sie nennt, „Naturgesetze", die ich von Anfang an als Verirrungen bezeichnet habe, sind:

1) das Dogma von der constanten Valenz der Elemente;
2) das Dogma von der Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des vierwerthigen Kohlenstoffs;
3) das Dogma von der Bewegung der Atome im Moleküle;
4) das Dogma von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols;
5) das Dogma, oder richtiger die Erfindung, vom Benzolring.

An das Dogma von der constanten Valenz glaubt heute, vielleicht ausser Kekulé selbst, wohl Niemand mehr.

Das Dogma von der Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs, dessen Unhaltbarkeit durch die verschiedene Stärke der Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff in der Kohlensäure längst erwiesen war, welches aber doch acceptirt wurde, ist durch die schöne Untersuchung des Dr. Schreiner jetzt endgültig beseitigt.

Das Dogma von der Bewegung der Atome im Moleküle ist überhaupt kühl aufgenommen worden, und als Phantasiespiel bei Seite gelegt.

Es restiren noch die zwei letzten Dogmen, das von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und das vom Benzolring, welche, da sie wesentlich auf das Dogma von der Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffs sich stützen, mit Beseitigung des letzteren ebenfalls hinfällig werden. Damit geht auch der Benzolring aus den Fugen.

Von den Dogmen der sog. modernen Chemie bleibt dann Nichts übrig, als Enttäuschung.

Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes;

von

G. Hüfner.

1.

Seitdem ich mich überzeugt habe, dass, was sich sogleich anfangs vermuthen liess, durch die Einführung der Spectrophotometrie in die Analyse des Blutes die mühsamen Bestimmungen des Blutsauerstoffs mittelst Quecksilberpumpe und Gasanalyse in der That entbehrlich werden können[1]), habe ich es für dringend geboten erachtet, noch einmal so genau wie möglich die Werthe aller derjenigen Constanten

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 3, 1—18.

festzustellen, deren Kenntniss für die Anwendung jener Methode zu dem angegebenen Zwecke unerlässlich ist.

Zunächst hat Herr v. Noorden[1]) auf meinen Wunsch mit einem bedeutend vervollkommneten Apparate und nach einem auch sonst wesentlich verbesserten Verfahren von Neuem die Werthe für 2 optische Constanten des Oxyhämoglobins bestimmt, die es nunmehr gestatten, den Gehalt des arteriellen Blutes an sauerstoffhaltigem Farbstoff mit grosser Schärfe anzugeben. Da aber die Grössenbeziehung zwischen den optischen Constanten des sauerstoffhaltigen und den auf dieselbe Spectralregion bezüglichen optischen Constanten des sauerstofffreien Farbstoffs von mir schon früher mit Sicherheit ermittelt war, so ergaben sich aus v. Noorden's Zahlen nach einer einfachen Proportion sogleich auch die absoluten Werthe für die bezüglichen Constanten des Hämoglobins, d. h. des sauerstofffreien Farbstoffs.[2])

Es fehlte jetzt noch eine Revision der Zahl, welche die Menge des Sauerstoffs, ausgedrückt in Cubikcentimetern, und diese reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, angiebt, die von 1 Grm. Blutfarbstoff locker chemisch gebunden wird, oder, was zuletzt auf dasselbe hinausläuft, eine Revision der Moleculargewichtszahlen des Hämoglobins und des Oxyhämoglobins.

2.

Eine erste Untersuchung über diese viel erörterte Frage habe ich bereits in der Zeitschrift für physiologische Chemie[3]) veröffentlicht. Die Methode, die ich damals befolgte, war eine combinirte: ich bediente mich zur Gewinnung des in einer gegebenen Menge mit Luft gesättigter Blutlösung locker gebundenen Sauerstoffs gleichzeitig der austreibenden Kraft des Kohlenoxyds und der saugenden Wirkung des Vacuums. Als Mittel aus 10 derartigen Versuchen

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 4, 9 ff.
[2]) Das. 4, 35.
[3]) Bd. 1, S. 317 u. 386.

erhielt ich für den Quotienten $\frac{V}{Hb}$, worin V das auf 0° und 1 Meter Druck reducirte Gasvolum und Hb die Menge des vorhandenen Farbstoffs in Grammen bedeutet, die Zahl 1,28. Die mittlere Abweichung der einzelnen Versuchsresultate von dieser Zahl betrug nur 0,05, und so schien es, als dürfe dieselbe, ebenso wie das ganze Verfahren, wohl alles Vertrauen verdienen; allein der Zähler des Bruches $\frac{V}{Hb}$ war dabei doch wohl zu gross, und zwar vielleicht um den Antheil an Sauerstoff, welcher als einfach absorbirt dem Lösungsmittel, beziehungsweise der wässrigen Flüssigkeit, entstammte. Es wurde nun angenommen, dass dieser Antheil — er heisse m — so gross sei wie die Sauerstoffmenge, die sich im Mittel nach ganz dem gleichen Verfahren aus einem eben so grossen Volumen wenig verdünnten Serums, wie vorher von der Blutlösung verwandt wurde, gewinnen lasse. Es änderte sich somit der einfache Bruch $\frac{V}{Hb}$ in den Ausdruck $\frac{V-m}{Hb}$ um, und der Zahlenwerth dieses letzteren ergab sich nach der Feststellung von m durch abermals 10 Versuche = 1,16.

Die Ungewissheit darüber, ob und in wie weit das gefundene m dem wirklichen gleich sei, ebenso wie die unterdessen erreichte Genauigkeit in der Spectrophotometrie und der Besitz schärferer Zahlen für die oben erwähnten optischen Constanten waren Aufforderung genug zu einer völligen Neubestimmung des in Rede stehenden Werthes.

Das diesmal einzuschlagende Verfahren sollte das absorptiometrische sein und die Auffindung des gewünschten Werthes sollte sich auf die einfache Bedingungsgleichung gründen:

(1) $$k = ah + bp,$$

worin k das aufgenommene Gasvolumen, reducirt auf 0° und 1 Meter Druck, h die Menge des vorhandenen Hämoglobins, p den Druck, unter welchem die Absorption erfolgt, und a und b zwei Constanten bedeuten, wovon die erste, a, die

Gasmenge anzeigt, welche von der Gewichtseinheit Farbstoff chemisch gebunden, b dagegen diejenige, die, vom Drucke abhängig, von der Flüssigkeit absorbirt wird. Die beiden Constanten a und b mussten sich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate durch Combination der Zahlenwerthe einer längeren Versuchsreihe berechnen lassen, wenn innerhalb einer solchen, unter Einhaltung einer möglichst gleichen Temperatur, nur die Drücke gehörig variirt und die entsprechenden h und k jedesmal genau beobachtet waren.

Zunächst war durch die Wahl dieses Verfahrens jegliche Willkür von der Bestimmung der gesuchten Constanten völlig ausgeschlossen, und was ferner die von mir früher gehegten Bedenken gegen die Anwendung der absorptiometrischen Methode zur Lösung der vorliegenden Frage überhaupt betrifft, so mussten diese ihr Gewicht verlieren, sobald es sich nicht mehr um Sauerstoff, sondern um Kohlenoxydgas handelte, das ja nicht, wie jener, mit einer kräftigen Affinität zu zahlreichen Stoffen behaftet ist. Als zu absorbirendes Gas wurde daher gerade das Kohlenoxyd gewählt.

3.

Jede derartige Versuchsreihe schliesst drei wesentlich von einander verschiedene Operationen in sich. Die erste besteht in der Herstellung einer völlig reducirten und vollständig gasfreien Blutlösung, die zweite in der Bestimmung des Hämoglobingehaltes dieser Lösung mittelst des Spectrophotometers, die dritte in der Ausführung der eigentlichen Absorptionsversuche an einem besonders dazu construirten Absorptiometer.

Herstellung der reducirten Blutlösung. Als Reductionsmittel für die Farbstofflösung, die ihrerseits durch 8—10faches Verdünnen defibrinirten Hundeblutes mit Wasser bereitet war, diente Wasserstoffgas, das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und zum Zwecke der Reinigung zuerst mit übermangansaurem Kali, dann mit Natronlauge und endlich mit destillirtem Wasser gewaschen wurde. Die Reduction selber aber geschah um des heftigen Schäumens willen in einem gläsernen Apparate, der für diesen

besonderen Zweck geblasen und, wie aus Fig. 1, Tafel I ersichtlich, aus 5 verschiedenen Theilen, dem weiteren Rohr *a*, den beiden Kugeln *k* und *k'*, dem kleinen Verbindungsrohre *b* und dem längeren *c* zusammengesetzt ist. Das Rohr *a* hat eine Länge von 45 Cm. und einen inneren Durchmesser von etwa 2,5 Cm., so dass es mit Bequemlichkeit etwa 200 Ccm. Flüssigkeit fassen kann. Die Röhren *b* und *c* haben nur 1 Cm. Durchmesser und eben so weit ist der ca. 12 Cm. lange offene Röhrenfortsatz *d*, welchen die Kugel *k'* trägt. Jede der beiden Kugeln besitzt einen Rauminhalt von etwa 600 Cm. Sobald die Einleitung des Wasserstoffgases in das mit der Farbstofflösung beschickte Rohr *a* begonnen hat, wird zuerst eine Menge Flüssigkeit von den aufsteigenden Blasen in die Kugel *k* getrieben; dann füllt sich diese Kugel allmählich auch noch mit Schaum, und selbst bis *k'* wird ein Theil des letzteren mit fortgerissen. Allein weiter gelangt derselbe nicht; im Gegentheil sinkt er in der Kugel *k'* zusammen, sammelt sich wieder zu Flüssigkeit, und während das Gas frei durch den Fortsatz *d* entweicht, fliesst diese in das Rohr *c* hinab, aus welchem sie bald durch die saugende Wirkung des in *a* aufsteigenden Gasstromes wieder an den Anfang von *a* zurückgelangt.

Etwa 2 Stunden dauert es, bis man 200 Ccm. der oben erwähnten Blutlösung auf diese Weise vollständig reducirt hat, derart, dass die Farbe derselben ein prachtvolles Purpurviolett geworden und nur noch der Reductionsstreifen im Spectrum der Flüssigkeit sichtbar ist. Zeigte sich vor dem Spectroskope diese Erscheinung, so wurde die reducirte Flüssigkeit jedesmal unter einseitiger Hebung des Apparates und immer, während der Gasstrom im Gange blieb, mittelst bekannter Verfahren und Handgriffe unter Ausschluss aller atmosphärischen Luft in eine mit Glashähnen versehene Kugel übergefüllt, die sich durch Vermittelung guter Glasschliffe leicht mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung setzen liess. Wenn dann endlich mit Hülfe des Vacuums noch alles Wasserstoffgas aus der Lösung entfernt und etwa vorhandene auspumpbare Kohlensäure unter Erwärmen bis 30° gleichfalls beseitigt war, durfte die Flüssigkeit als zu den

eigentlichen Absorptionsversuchen wohl genügend vorbereitet erachtet werden. Die Kugel wurde nun vorläufig nach Schluss der Hähne und nach ihrer Trennung von der Pumpe in eine kleine Quecksilberwanne gesetzt, wo sie sich nach Oeffnung ihres unteren Hahnes sogleich so weit mit Quecksilber anfüllte, als nicht schon Lösung in ihr enthalten war.

4.

Zum Zwecke der photometrischen Bestimmung der bei den einzelnen Absorptionsversuchen angewandten Hämoglobinmengen musste ein kleiner Theil der eben reducirten und gasfrei gemachten Lösung noch beträchtlich verdünnt werden. Es geschah, wie bereits früher in diesem Journale[1]) beschrieben, nicht unter Anwendung blosser Büretten oder anderer Messgefässe, sondern durch sorgfältiges Abwägen der Flüssigkeitsquanta auf der feinen chemischen Wage.

Sei γ das Gewicht der abgewogenen Lösungsmenge vor der Verdünnung, g das Gewicht dieser Lösung nach der Verdünnung, sei ferner s das specifische Gewicht und u das Volumen der unverdünnten Lösung, das im einzelnen Absorptionsversuche zur Verwendung kommt, so ergiebt sich die vorhandene Hämoglobinmenge, h, aus der Gleichung:

$$h = A\varepsilon . \frac{sug}{\gamma}, \qquad (2)$$

worin, wie gewöhnlich, A eine bekannte optische Constante des Farbstoffs und ε den beobachteten Extinctionscoëfficienten der verdünnten Lösung bedeutet.

Wie schon früher, so durfte ich mich auch jetzt mit der Herstellung einer einzigen Verdünnung nicht begnügen; vielmehr wurden deren immer zwei verschiedene angefertigt und neben einander zur photometrischen Untersuchung benutzt. Der Farbstoff wurde als Oxyhämoglobin bestimmt und zwar durch Messung der Lichtstärke in zwei getrennten Spectralbezirken, in denselben, in welchen von Noorden[2]) die optischen Constanten A_0 und A_0', die erste zu 0,001330, die

[1]) Bd. 16, S. 310 ff.
[2]) A. a. O.

zweite zu 0,001000, festgestellt hat. Es wurde also h auch für jede einzelne Veränderung zweimal aus verschiedenen Beobachtungen berechnet, das eine Mal nach der Gleichung:

$$h = A_0 \varepsilon_0 \cdot \frac{sug}{\gamma}, \tag{3}$$

das zweite Mal nach der Gleichung:

$$h = A_0' \varepsilon_0' \cdot \frac{sug}{\gamma}. \tag{4}$$

So war nicht nur durch die Benutzung von zwei ungleichen Verdünnungen eine Controle der Einzelbestimmung gegeben, sondern die Lichtmessung in zwei getrennten Spectralbezirken diente zugleich als Prüfstein auf die Reinheit und Brauchbarkeit der angewandten Lösung; denn beide aus Beobachtungen an einer Verdünnung berechneten h-Werthe mussten ja, wenn das Spectrum rein war, ganz oder wenigstens nahezu übereinstimmen.

Folgende kleine Tabelle enthält die Zusammenstellung der Resultate einer solchen einzelnen Reihe von photometrischen Messungen. Darin bezeichnen 1 und 2 die zwei ungleich verdünnten Proben und h den berechneten Hämoglobingehalt, während durch A_0 und A_0', als die Zeichen zweier verschiedener optischer Constanten, angedeutet werden soll, in welchen Spectralregionen die bezüglichen Beobachtungen gemacht sind.

	h	
	1.	2.
A_0	3,8183	3,8216
A_0'	3,8466	3,8331
Mittel =	3,8325	3,8274

5.

Als Absorptiometer dienten mir, da das Bunsen'sche Instrument leider zu Versuchen mit Blut, ja selbst zu Versuchen mit sehr verdünnten Blutfarbstofflösungen, durchaus ungeeignet ist, zwei Apparate, die dem Principe nach

dem kürzlich von G. Wiedemann[1]) vorgeschlagenen völlig gleich sind. Nur an der Form habe ich mir (siehe Fig. 1, Tafel II) einige Abänderungen erlaubt. Zunächst habe ich die Verbindung des Manometers mit dem eigentlichen Absorptionsapparate nicht in der Horizontale, sondern in einem mit der Spitze nach oben gekehrten Winkel bewerkstelligen lassen. Der eine Schenkel dieses Winkels wird durch den schräg aufsteigenden Ast des Manometers, der andere durch den symmetrisch ansteigenden des Absorptionsgefässes gebildet. Im Scheitel befindet sich ein Zweiweghahn (Fig. 2, Taf. II), in dessen konischen Ansatz *f* das Ende des Manometerschenkels eingeschliffen ist. Die eine Durchbohrung des Hahnes verläuft winkelförmig, während die andere durch den Schwanzfortsatz nach aussen mündet. Auf diese Weise ist es möglich, durch geeignete Hahnstellung entweder Absorptionsgefäss und Manometer unter einander, oder jeden dieser Theile für sich mit der freien Luft communiciren zu lassen, während der andere Theil geschlossen ist. Die beschriebene Abänderung des Wiedemann'schen Apparates habe ich deshalb getroffen, weil ich bei mehreren Versuchen mit dessen ursprünglicher Form die Ueberzeugung gewann, dass der horizontale Theil seines Manometers für genauere Druckmessungen nicht günstig ist. Bei unserem Apparate steigt das Quecksilber im schrägen Schenkel so leicht wie im verticalen, und drängt alle Luft vor sich her, ohne ein Bläschen zurückzulassen. Der Stand des Quecksilbers im verticalen Schenkel des Manometers wird abgelesen, wenn es im schrägen Aste eben bis an die Mündung der Winkelbohrung von *h* (Fig. 2, Taf. II) reicht, und zwar derart, dass die Bohrung selbst von dem Metalle vollständig frei bleibt. Die Schraube *k* und das Loth *l* gestatten eine genau verticale Einstellung des rechten Schenkels.

Fernere Abänderungen bestehen in der Einführung eines

[1]) Pogg. Ann. N. F. 1, 438 ff. Der Zweck des Wiedemann'schen Apparates ist der, die Menge des absorbirten Gases durch die Quecksilbermasse anzugeben, welche infolge der durch die Absorption erzeugten Druckverminderung im Gasraume aus dem Manometer in diesen hinüberfliesst.

Zweiweghahnes zwischen dem Flüssigkeitsraume *u* und dem Gasraume *B*, ferner in der Ersetzung des becherförmigen Ansatzes am unteren Hahne durch das einfache Röhrenstück *n*, und in der Herstellung einer bequemeren Vorrichtung zum Eintauchen des Absorptionsgefässes in Wasser zum Zwecke der Einhaltung einer möglichst gleichmässigen Temperatur. Das eiserne Stativ, in dessen hohlem Cylinder *s* der Stiel des das Wassergefäss *w* tragenden Tellers *t* sich auf und ab führen und durch die Stellschraube *r* in jeder beliebigen Höhe befestigen lässt, ist auf dem Boden des Zimmers festgeschraubt, ebenso wie der hölzerne, mit einem hohen Rande versehene Tisch, auf welchem der eiserne Dreifuss des Absorptiometers ruht. Die massiv eiserne Säule dieses letzteren Dreifusses, an deren verticalem Theile das polirte Bret mit dem Manometer befestigt ist, ist oben zweimal rechtwinklig gebogen und trägt eine messingene, innen mit Filz gefütterte Klammer, *o*, von welcher das Absorptionsgefäss nach Herstellung von dessen Verbindung mit dem Manometer in fester Lage erhalten wird. Hinter der Klammer endlich befindet sich, an dem eisernen Arme mit Draht befestigt, ein feines Thermometer, das mit Genauigkeit noch Zehntelgrade abzulesen gestattet und das immer gleichzeitig mit dem Apparate unter Wasser gelangt.

Es war oben von zwei derartigen Apparaten die Rede, die von mir gebraucht worden seien. Dieselben waren insofern von einander verschieden, als der Flüssigkeitsraum *u* des einen etwa halb so gross war, wie der des anderen, während die Gasräume *B* in beiden nahezu gleiche Grösse besassen.

6.

Vor der Füllung von *u* mit der gasfreien Flüssigkeit und von *B* mit Kohlenoxydgas wurde zunächst ein Strom von Wasserstoffgas durch den ganzen Apparat geleitet, hierauf die Hähne oben und unten geschlossen und nun vermittelst eines über den Röhrenfortsatz *n* gezogenen Kautschukschlauches die Verbindung mit der die Lösung enthaltenden Kugel hergestellt, die, wie oben beschrieben, theils mit Lösung, theils mit Quecksilber gefüllt, in der kleinen Queck-

silberwanne schon vorbereitet stand. Darauf wurde der Absorptionsapparat an seinem oberen Ende mit einer vorzüglichen Wasserluftpumpe verbunden, das Ganze leer gepumpt und nach Herstellung einer freien Communication mit der Kugel die purpurrothe Flüssigkeit in *u* hinaufgesaugt, soweit, dass auch die weite Hauptbohrung des mittleren Zweiweghahnes völlig davon erfüllt war. Alsdann ward das Gefäss *B* zuerst mit Quecksilber und hierauf unter Verdrängung dieses mit Kohlenoxyd gefüllt. Das letztere war aus Oxalsäure mittelst Schwefelsäure bereitet und wurde aus einem gläsernen Gasometer übergeleitet, in welchem es über ausgekochter Kalilauge aufgefangen und mit dieser längere Zeit geschüttelt worden war. Das Gas hatte sich bei der Analyse als rein erwiesen.

7.

Nach beendigter Füllung wurde das Ganze mit dem Manometer verbunden, der Teller *t* mit dem Wassergefässe heraufgezogen, soweit, dass nur der schräge capillare Ast nicht unter Wasser stand, und nun erst, bei der in Fig. 1, Taf. II gegebenen Stellung des Hahnes *h*, d. h. während das Manometer durch denselben mit der äusseren Luft communicirte, durch Aufgiessen von Quecksilber im verticalen Schenkel des Manometers jene Normalstellung des Quecksilbers herbeigeführt, von welcher oben die Rede war. War dies geschehen, so wurde durch passende Drehung von *h* die Communication von *B* und dem Manometer bewirkt, und ganz so, wie es Mackenzie beschreibt, durch Zugiessen oder Abfliessenlassen von Quecksilber ein Druck erzeugt, bei welchem die Stellung des Quecksilbers am Hahne *h* wieder die gleiche war, wie vorher. Man bestimmte nun den Stand des Quecksilbers an der Millimetertheilung des rechten Schenkels mit dem Fernrohre, schloss den Hahn *h*, senkte das Wassergefäss *w* bis zur gezeichneten Stellung, trennte nach Oeffnung des bisher schräg gestellten Verbindungshahnes zwischen *u* und *B* das Absorptionsgefäss ganz vom Manometer, und schüttelte es in einer grossen Wanne unter Wasser, dessen Temperatur die gleiche war wie in *w*, kräftig ein paar Minuten. Hierauf verband man die Apparate wieder,

öffnete nach Herstellung des Normalstandes vom Quecksilber wieder den Hahn *h*, liess Quecksilber in *u* herüberfliessen und füllte durch den Trichter *z* so viel davon nach, dass der Stand in *m* etwa wieder der frühere war. Die Operationen des Schüttelns und Druckmessens wurden wiederholt, bis kein Quecksilber mehr überfloss. Dann wurde noch einmal genau der Druck gemessen; hierauf das Absorptionsgefäss vom Manometer getrennt, und das übergeflossene Quecksilber in eine Schale herausgelassen. Dasselbe konnte aber nicht sogleich getrocknet und gewogen werden. Durch das Schütteln mit der Blutlösung war es in zahllose kleine Kügelchen zerstäubt, die nicht ohne Weiteres zusammenflossen. Um das Zusammenfliessen zu bewirken, musste man den Kügelchenbrei mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen, die daraus in der That sofort wieder eine homogene Quecksilbermasse herstellte. Wenn man nun die Schwefelsäure rasch abgoss und mit Wasser sorgfältig abspülte, so liess sich das Metall auch mit Fliesspapier trocknen und nachher mit Genauigkeit wägen.

In Betreff der Volumbestimmung des Gases sei noch bemerkt, dass dasselbe in meinen Versuchen auch vor dem Schütteln jederzeit in feuchtem Zustande gemessen wurde.

8.

Die zu beobachtenden Daten sind 1) der Stand des Quecksilbers im Manometer, 2) die Temperatur des Wassers in *w*, 3) die Temperatur der Luft in der Nähe des Manometers, 4) der Barometerstand, sowie die Temperatur im Barometer. Die eben genannten Grössen sind vor und nach der Absorption zu beobachten. Dazu kommt 5) noch das Gewicht des übergeflossenen Quecksilbers nach der Absorption.

Ist der Voluminhalt von *B* genau ermittelt und sei derselbe bei der herrschenden Temperatur $= V_t$, sei ferner das Volumen der übergeflossenen Quecksilbermenge bei der nach der Absorption herrschenden Temperatur v', so erhält man v_t, d. h. das nach der Absorption in *B* restirende Gasvolum aus:

$$v_t = V_t - v'. \quad (5)$$

Sei endlich P der Druck des Gases vor der Absorption, p derjenige des Gases nach derselben, so erhält man das verschwundene Gasvolum k, reducirt auf 0° und den Druck p, aus der Gleichung:

$$k = \frac{V_t P}{p \cdot (1 + 0{,}00366\, t)} - \frac{v_t}{1 + 0{,}00366\, t},$$

oder, wenn man die Reduction auf 0° schon vorher ausgeführt hat und nun die so weit reducirten Gasvolumina mit V, bezüglich v, bezeichnen will, aus:

$$k = \frac{VP}{p} - v. \quad (6)$$

Der Absorptionscoëfficient α aber, als das Verhältniss des absorbirenden Flüssigkeitsvolumens zum absorbirten Gasvolumen, dieses reducirt auf 0°, ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\alpha = \frac{1}{u}\left(\frac{PV}{p} - v\right), \quad (7)$$

worin u das angewandte Flüssigkeitsvolumen bedeutet.

Wie schon erwähnt, bediente ich mich zu meinen Versuchen abwechselnd zweier verschieden grosser Apparate. Für das grosse Modell betrug u bei einer Temperatur von 18° 61,412 Ccm., B 63,09 Ccm.; für das kleine Modell waren bei der gleichen Temperatur $u = 31{,}857$ Ccm. und $B = 61{,}194$ Ccm. Bei u ist jedesmal die Hauptbohrung des mittleren Hahnes eingerechnet, bei B die Winkelbohrung von h.

Um mich vor allen Dingen von der Brauchbarkeit der Apparate, wie des ganzen Verfahrens zu überzeugen, hatte ich mit Hülfe des kleineren Apparates einen vorläufigen Versuch zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure für reines Wasser und die Temperatur 15,8° ausgeführt und dabei ein Resultat erhalten, das mich vollständig befriedigen durfte. Die Kohlensäure, aus Kalkspath mit Salzsäure entwickelt und mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, war dabei vor Schluss der Hähne 20 Minuten lang durch den Raum B geleitet, das Wasser aber

vor dem Einsaugen in u etwa $1^1/_2$ Stunden lang im Sieden erhalten worden. Ich schalte hier eine auf jenen Versuch bezügliche Tabelle ein, da sie die beste Uebersicht über die bei jedem ähnlichen Versuche zu beobachtenden Daten giebt.

Es bezeichnet darin:

m den Normalstand der Manometers,
m' den Stand desselben nach Herstellung der Communication zwischen B und dem Manometer,
t die Temperatur des Wassers in w,
T die Temperatur des Barometers,
b' den beobachteten Barometerstand,
b^0 denselben, reducirt auf 0°,
b'' die bei t herrschende Tension des Wasserdampfes,
p' den etwaigen Ueberdruck im Manometer, der entweder positiv oder negativ sein kann,
p^0 denselben, reducirt auf 0°,
P den wirklichen Druck des Gases vor der Absorption, und
p denselben nach der Absorption.

Alle übrigen Bezeichnungen sind aus dem Vorhergehenden schon bekannt.

Es wurden gefunden:

Vor der Absorption.	Nach der Absorption.
m = 0,2789 M.	m = 0,2789 M.
m' = 0,2797 „	m' = 0,2797 „
t = 16,0°	t = 15,8°
T = 16,0°	T = 16,0°
b' = 0,7230 M.	b' = 0,723 M.
b^0 = 0,721 „	b^0 = 0,721 „
b'' = 0,0135 „	b'' = 0,0134 „
+ p' = 0,0008 „	+ p' = 0,0006 „
+ p^0 = 0,0008 „	+ p^0 = 0,0006 „
P = 0,7083 „	p = 0,7082 „
V_t = 61,194 Ccm.	v' = 34,334 Ccm.

Demnach war

$$v_t = V_t - v' = 26{,}86,$$

$$k = \frac{VP}{p} - v = 32{,}27,$$

und da

$$u = 31{,}857,$$

$$\alpha = \frac{1}{u}\left(\frac{VP}{p} - v\right) = 1{,}0179.$$

Nach Bunsen's Formel müsste für 15,8° $\alpha = 0{,}9966$ sein.

9.

Wie weiter oben bemerkt, war es für die Erreichung meines Zweckes wünschenswerth, die Drücke, unter welchen die Absorption des Kohlenoxyds durch die Blutlösung erfolgen sollte, in jeder einzelnen Versuchsreihe möglichst zu variiren. Leider konnte bei dem begrenzten Vorrathe an gasfreier Flüssigkeit die Zahl der Einzelversuche, welche eine ganze Versuchsreihe zusammensetzen, niemals eine grosse sein. Wurde nämlich der kleinere Apparat benutzt, so reichte dieser Vorrath doch nur zu 5 Versuchen, beim Gebrauche des grösseren aber sogar nur zu 3. Auch fand die Weiterausdehnung einer einzelnen Versuchsreihe ihre Schranke an der Schwierigkeit der Aufgabe, eine Flüssigkeit von der Beschaffenheit einer, wenn auch ausgepumpten, Blutlösung länger als 2 Tage in vollständig gleichartigem und zu genau vergleichbaren Versuchen brauchbarem Zustande zu erhalten. Eine solche Zeitdauer war bereits für 5 Versuche nöthig, da schon jeder einzelne Versuch mit seinen Messungen und Wägungen gewöhnlich mehr als $1^1/_2$ Stunden Zeit in Anspruch nimmt.

Um den Mangel, der so dem Resultate einer Einzelreihe ankleben musste, auszugleichen, gab es daher kein anderes Mittel als das, die Zahl der ganzen Versuchsreihen selber zu vervielfältigen.

Ich gebe in Folgendem zunächst die Tabelle einer fünfgliederigen Versuchsreihe, in welcher $h = 1{,}086$ Grm. und $u = 31{,}857$ Ccm. war, und in welcher t nur wenig um 18° herumschwankte. Das Volum k ist in dieser, wie in allen übrigen Reihen nicht auf den Druck, unter dem absorbirt wurde, sondern auf 1 Meter Quecksilber reducirt.

I. Versuchsreihe.

Numm. des Versuchs.	p	k gefunden.	k berechnet.	δ	δ^2
1.	0,7812	1,818	1,796	+ 0,022	0,000484
2.	0,7209	1,827	1,758	+ 0,069	0,004761
3.	0,7160	1,632	1,755	— 0,123	0,015129
4.	0,5559	1,657	1,654	+ 0,003	0,000009
5.	0,5266	1,633	1,635	— 0,002	0,000004
					$\Sigma\delta^2 = 0{,}020387$

Wahrscheinlicher Beobachtungsfehler $r = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{0{,}020387}{5-2}} = \pm 0{,}055.$

Durch Combination der 5 Versuchswerthe nach der Methode der kleinsten Quadrate erhält man in der allgemeinen Gleichung:

$$k = ah + bp$$

für a den Werth . 1,20,

„ b „ „ 0,6305,

welcher letztere, durch u dividirt, für α die Zahl 0,01979 ergiebt.

Zwei weitere, mit Kohlenoxyd angestellte, Versuchsreihen ergaben, die eine (5gliedrig) ziemlich das gleiche, die andere (3gliedrig) ein etwas abweichendes Resultat. Ich stelle hier die erhaltenen Werthe kurz tabellarisch zusammen. Dabei bedeutet r immer den wahrscheinlichen Fehler der einzelnen Bestimmung von k.

Nummer der Versuchsreihe.	a	b	α [1])	u	t	Zahl der Einzelversuche.	r
II.	1,178	0,7006	0,02199	31,857	18,4°	5	± 0,045
III.	1,386	0,5410	0,00892	61,412	19,0	3	± 0,107

[1]) Hier verdient die Thatsache bemerkt zu werden, dass der Absorptionscoëfficient des Kohlenoxyds für die verdünnte Blutlösung bei gleicher Temperatur geringer ist als derjenige für Wasser. Man wird dabei lebhaft an die Versuchsergebnisse von Mackenzie erinnert, aus

10.

Ich hätte mich mit den vorstehenden Versuchsresultaten schon begnügen können; denn wenn man aus den drei für *a* erhaltenen Werthen unter Berücksichtigung des „Gewichts", das jedem einzelnen von ihnen zukommt, einen Mittelwerth berechnet, so ergiebt sich, wie weiter unten ersichtlich wird, eine Zahl, die mit einer früher[1]) verlangten sehr wohl übereinstimmt. Indessen schien es mir wünschenswerth, nun auch noch einige Versuchsreihen mit Sauerstoff, anstatt mit Kohlenoxydgas, durchzuführen. Das Arbeiten mit Sauerstoff war zudem bedeutend bequemer, insofern es leichter ist, einen langen Strom von reinem Sauerstoff, als einen solchen von reinem Kohlenoxydgas zu beschaffen. Bei Anwendung des Sauerstoffs konnte vor allen Dingen die vorherige Anfüllung des Gasraumes *B* des Absorptiometers mit Quecksilber vermieden werden; ein Umstand, der sehr in Betracht kommt bei einem volumetrischen Verfahren, das sich gerade auf die Wägung des im Absorptiometer gesammelten Quecksilbers gründet.

Die Füllung des genannten Raumes mit Sauerstoff geschah nun in der Weise, dass erst durch eine mehrere Minuten dauernde Zufuhr solchen Gases aus einem grossen Gasometer die atmosphärische Luft bis auf Spuren verdrängt und hierauf, sobald dieses der Fall, noch ein Strom ganz reinen Gases, unmittelbar aus reinem chlorsauren Kali in einer kleinen Retorte entwickelt, hindurchgeleitet wurde.

Im Allgemeinen verliefen die einzelnen Versuche ganz wie die früheren; nur stellten sich am Ende, wie freilich von

denen hervorgeht, dass Lösungen der Chloralkalien, sowie der Chloride der Erden, unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Kohlensäure zu absorbiren vermögen, als reines Wasser. (Siehe Pogg. Ann. N. F. 1, 451.) Einige Versuche, die Hr. Dr. Schreiner in meinem Laboratorium über die Absorption von Kohlenoxydgas durch Lösungen von Kochsalz mit dem Bunsen'schen Absorptiometer angestellt hat, zeigen in der That, dass sich das Kohlenoxydgas der Kohlensäure in dieser Beziehung ähnlich verhält. Hr. Dr. Schreiner wird seine Versuche hierüber bei einer anderen Gelegenheit ausführlich veröffentlichen.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, 5.

vornherein zu erwarten war, zwischen den aus den einzelnen Versuchsreihen für a gewonnenen Werthen noch grössere Differenzen, als bei den Kohlenoxydversuchen heraus, und die Nöthigung zu einer möglichsten Vervielfältigung der ganzen Reihen erschien hier noch dringender.

Eine Tabelle über die erste derartige, nur kurze Versuchsreihe möge hier Platz finden. Darin war $h = 0{,}9457$, $u = 61{,}412$, $V_t = 63{,}09$ und $t = 18{,}0^0$.

IV. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	p	k gefunden.	k nach Formel berechnet.	δ	δ^2
1.	0,7416	2,753	2,753	0,000	0,000000
2.	0,5763	2,355	2,403	— 0,048	0,002304
3.	0,5326	2,337	2,320	+ 0,017	0,000289
				$\Sigma\delta^2 =$	0,002593

$$r = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{0{,}002593}{3-2}} = \pm 0{,}034.$$

Durch Combination aller drei Versuche erhält man die Interpolationsformel:

$$k = 1{,}25\,h + 2{,}117\,p, \text{ also}$$
$$a = 1{,}25 \text{ und}$$
$$\alpha = 0{,}03447.^1)$$

Es wurden ausser dieser noch 6 verschiedene Versuchsreihen mit Sauerstoff durchgeführt; darunter noch drei, in denen, wie bisher, verdünnte Lösungen defibrinirten Blutes, ferner eine, in welcher eine reine Farbstofflösung, und endlich zwei, in welchen verdünnte Lösungen vorher gesenkter Körperchen als Absorptionsmittel dienten. Die zwei letzten Reihen wurden bei einer Temperatur von 14°—15°, die vier

[1]) Nach Bunsen ist der Absorptionscoëfficient des Sauerstoffs für reines Wasser bei der Temperatur 18° = 0,02884. In der obigen, ebenso wie — mit einer einzigen Ausnahme — in allen folgenden Versuchsreihen mit Sauerstoff ist α grösser gefunden worden. Wegen der Gegenwart von organischer Substanz und von Quecksilber war das freilich nicht anders zu erwarten. Siehe darüber noch einmal die Bemerkungen weiter unten.

übrigen, wie früher, bei 18° ausgeführt. Ich gebe die Resultate aller sechs übersichtlich in einer Tabelle. *n* bedeutet die Zahl der je eine Reihe zusammensetzenden Versuche.

Nummer der Versuchsreihe.	*u*	*t*	*a*	*b*	*α*	*r*	*n*
V.	61,412	18,0°	1,003	2,587	0,04212	± 0,1169	3
VI.	31,857	—	0,958	1,326	0,04162	± 0,0791	5
VII.	31,857	—	1,684	0,864	0,02710	± 0,0968	5
VIII.	61,412	—	1,046	1,961	0,03193	± 0,0380	3
IX.	—	14,0	1,312	2,000	0,03257	± 0,0430	7
X.	—	—	1,147	2,059	0,03353	± 0,1800	9

In IX und X habe ich es gewagt, je eine grössere Zahl von Versuchen in eine Reihe zusammenzustellen, als mit dem in einer Kugel vorhandenen Vorrathe gasfreier Lösung ausführbar waren. Ich habe dies gewagt, da die Kugel hinter einander nur mit verschiedenen Portionen von einerlei Verdünnung beschickt wurde, und da man ruhig annehmen durfte, dass etwaige Ungleichheiten in der Concentration, die durch das Entgasen der Kugel im Vacuum in den drei Malen bedingt werden könnten, von um so geringerer Bedeutung für das Resultat werden würden, je geringer die Concentration jener drei Portionen von vornherein wäre. In Versuchsreihe IX waren nur 0,757, in Reihe X jedesmal nur 0,508 Grm. Blutfarbstoff vorhanden. — Dass dieses Wagniss sich trotzdem entschieden gerächt hat, wird aus weiter unten folgenden Betrachtungen deutlich genug hervorgehen.

11.

Wenn in obiger Tabelle die für *α* gefundenen Zahlen innerhalb so weiter Grenzen auf und ab schwanken, so darf dies in Anbetracht von zweierlei Umständen nicht Wunder nehmen. Erstens ist, wie schon oben bemerkt, bekannt, dass beim Schütteln des Sauerstoffs mit Quecksilber und ebenso beim Schütteln desselben mit wässrigen Flüssigkeiten, welche

organische Substanzen gelöst oder suspendirt enthalten, jederzeit etwas Sauerstoff chemisch gebunden wird. Alsdann aber ist zu beachten, dass der Gehalt der in den verschiedenen Versuchsreihen verwendeten Lösungen an Salzen und organischen Substanzen natürlich auch immer ein verschiedener war, derart, dass die aus jenen Reihen für α erhaltenen Werthe schon aus diesem Grunde unvergleichbar sind.

Mehr indess und noch directer als auf die Werthe von α muss jener zuerst angeführte Umstand, d. h. der Verbrauch von Sauerstoff durch anderweite Oxydationen, auf die Werthe von a von schädlichem Einflusse gewesen sein; auch muss er hier um so bemerkbarer hervortreten, als er hier nicht erst durch die grosse Zahl u dividirt zum Vorschein kommt. Wenn nun aber, aller Erwartung entgegen, die Werthe von a anstatt stets grösser, in 4 von 7 Fällen vielmehr sogar kleiner als in den Kohlenoxydversuchen ausgefallen sind, so muss man vermuthen, dass gerade in jenen Fällen für den anderweit gebundenen Sauerstoff ein Aequivalent an neugebildeter Kohlensäure aus der Flüssigkeit in den Gasraum entwichen ist, sodass nun weniger Quecksilber herüberfliessen konnte, als dem wirklich verschluckten Sauerstoffe entsprochen hätte.

Aus Allem, wie man auch obige Versuchsresultate betrachten möge, geht soviel mit Bestimmtheit hervor, dass man nicht berechtigt ist, aus den verschiedenen für a erlangten Zahlenwerthen so leichthin das arithmetische Mittel zu ziehen. Sollen sie überhaupt zur Berechnung eines brauchbaren Endresultates verwerthet werden, so ist es jedenfalls nöthig, das „Gewicht", d. h. den Grad von Zuverlässigkeit, den die einzelnen Werthe besitzen, bei dieser Berechnung in Anschlag zu bringen; eine Forderung, deren Erfüllung, insofern ein präciser Ausdruck für das „Gewicht" eines Werthes in dessen wahrscheinlichem Fehler gegeben ist, durch Anwendung der Formel möglich wird:

$$x = \frac{\frac{A_1}{r_1^2} + \frac{A_2}{r_2^2} + \frac{A_3}{r_3^2} + \cdots}{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \cdots}, \tag{8}$$

worin x den wahrscheinlichsten Werth des Resultates, A_1, A_2, A_3 etc. die Resultate der einzelnen Versuchsreihen und r_1, r_2, r_3 etc. die bezüglichen wahrscheinlichen Fehler dieser Resultate bezeichnen.

In den oben angeführten Tabellen ist unter r immer jener wahrscheinliche Fehler verstanden, mit dem jedes in einem einzelnen Versuche gefundene k behaftet war. In Formel (8) aber sind unter r_1, r_2 etc. vielmehr die wahrscheinlichen Fehler zu verstehen, welche den in den einzelnen Versuchsreihen für die Constante a gefundenen Zahlenwerthen anhängen, und diese — sie mögen zum Unterschiede von jenen $r(a)_1$, $r(a)_2$ etc. heissen — mussten erst mittelst der Formel

$$r(a) = \frac{r}{\sqrt{\Sigma h^2 - \frac{(\Sigma hp)^2}{\Sigma p^2}}} \qquad (9)$$

berechnet werden. Darin bezeichnet h, wie früher, die angewandte Hämoglobinmenge und p den Druck, unter welchem die Absorption erfolgte.

Führt man die Rechnung in allen einzelnen Fällen, auch in den Kohlenoxydreihen, durch, so findet man $r(a)$ jedesmal grösser als r, und in Versuchsreihe X, deren a-Werth (= 1,14) sich auf den ersten Blick durchaus befriedigend ausnimmt, sogar grösser als den Werth a selber. Das ist aber jener Fall, wo ich es gewagt hatte, 3 verschiedene Versuchsgruppen zusammen als eine Reihe zu verwerthen.

Folgende Tabelle enthält nun alle einzelnen Werthe für a, sowie die zugehörigen $r(a)$.

Nummer der Versuchsreihe.	a	$r(a)$	Gasart.
I.	1,200	± 0,15	Kohlenoxyd
II.	1,178	± 0,27	„
III.	1,386	± 0,39	„
IV.	1,250	± 0,14	Sauerstoff
V.	1,003	± 0,36	„
VI.	0,958	± 0,39	„
VII.	1,684	± 0,47	„
VIII.	1,046	± 0,23	„
IX.	1,312	± 0,37	„
X.	1,147	± 1,38	„

Benutzt man nun zur Ausrechnung von x nach Formel (8) nur die ersten drei Werthe von a nebst den zugehörigen $r(a)$, so wird

$$x = 1{,}21,$$

thut man dasselbe mit den sieben nächsten Zahlen beider Columnen, so wird

$$x = 1{,}19,$$

und benutzt man endlich gleichzeitig die Daten sämmtlicher zehn Versuchsreihen, so ergiebt sich

$$x = 1{,}202,$$

eine Zahl, deren eigener wahrscheinlicher Fehler ± 0,07 beträgt.[1])

12.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes habe ich es nicht unterlassen mögen, auch noch zwei Versuche nach der Verdrängungsmethode zu wiederholen.

Der Apparat, dessen ich mich dazu bediente, ist auf Tafel III noch einmal abgebildet. Kugel *B*, deren Cubikraum, einschliesslich der unteren Hahnbohrung, = 158,75 Ccm.

---

[1]) Berechnet nach der Gleichung:

$$r(x) = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} \cdots}},$$

wo r_1, r_2 etc. in der Bedeutung von $r(a)_1$, $r(a)_2$ etc. genommen sind.

bei 15°, enthält die Flüssigkeit. Der Raum zwischen r' und r'', einschliesslich der Hahnbohrung von r', ist mit Quecksilber, und die etwa 207 Ccm. haltende Kugel G mit einer sehr verdünnten[1]) Atmosphäre von Kohlenoxydgas gefüllt. Das Stück C dient zum Ansetzen des Ganzen an die Quecksilberpumpe bei p.

In Betreff der Handhabung des Apparates und der Ausführung eines einzelnen Versuchs verweise ich auf die in der Zeitschrift für physiol. Chemie[2]) gegebene Beschreibung. Die in B eingefüllte Flüssigkeit war, wie früher, 4—5fach verdünntes, mit Luft gut geschütteltes, defibrinirtes Hundeblut; das Kohlenoxydgas wurde frisch aus reinem ameisensauren Natron mit conc. Schwefelsäure entwickelt.

Die Bestimmung des Hämoglobingehaltes geschah, wie oben, nach Formel (2); die vom Kohlenoxyd ausgetriebene Sauerstoffmenge wurde durch die Analyse des mittelst der Quecksilberpumpe gewonnenen Gases bestimmt.

Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in folgender Tabelle enthalten, wo h wieder die angewandte Oxyhämoglobinmenge in Grm. und V den gefundenen Gesammtsauerstoff in Ccm., reducirt auf 0° und 1 M. Druck, bedeutet.

Nummer des Versuchs.	h	V	$\frac{V}{h}$
1.	5,056	5,895	1,17
2.	4,973	5,845	1,18

Wie man sieht, ist jegliche Annahme über die Menge etwa dem Lösungswasser entstammenden Sauerstoffs dieses Mal unterlassen. Es geschah dies absichtlich. Ich glaube nämlich durchaus nicht mehr, dass sich durch Schütteln des Blutes mit Kohlenoxyd und nachheriges Auspumpen sämmtlicher vorher frei gewordene Sauerstoff auch wirklich gewinnen lässt; vielmehr wird ja nach allen Erfahrungen, die

[1]) Verdünnt war sie durch theilweises Wiederauspumpen der vorher mit normal dichtem Gase gefüllten Kugel.

[2]) Bd. 1, S. 313 ff.

man bis heute gemacht, gerade durch das längere Schütteln immer auch wieder ein Theil desselben in festere Verbindungen übergeführt, sei es mit der metallischen Verunreinigung des Quecksilbers, welche jederzeit vorhanden, sei es mit leicht oxydirbaren Stoffen, die den gelösten Blutkörperchen entstammen, sei es auch mit Bestandtheilen des Fettes, mit welchem die Glashähne überzogen sind. Ich betrachte also die zwei neuen, ebenso wie alle früheren nach der Verdrängungsmethode erhaltenen Resultate auch nur als Annäherungen an den wahren Werth, den wir suchen.

Ich erwähne endlich einen Versuch, in welchem die gesuchte Grösse durch blosse Auspumpung von frischem unverdünnten, aber defibrinirten und tüchtig mit Luft geschüttelten Blute ermittelt werden sollte. Die Temperatur, bei welcher das Schütteln geschah, betrug 20,0°; der Barometerstand b war = 0,727 Mm. Das Volumen des auszupumpenden Blutes, V, betrug 34,08 Ccm. Gefunden wurden 5,511 Ccm. Sauerstoff, reducirt auf 0° und 1 M. Druck.

Der unverbürgten Voraussetzung gemäss, dass Blut minus Körperchen den gleichen Absorptionscoëfficienten, α, für Sauerstoff besitze, wie reines Wasser, hätten nach Formel

$$v = \alpha V b \beta \text{ [1)]},$$

in V absorbirt sein sollen 0,1474 Ccm. Sauerstoff, und es blieben somit an locker gebundenem Sauerstoffe 5,364 Ccm. übrig.

Für die photometrische Bestimmung des Farbstoffgehaltes wurde 1 Ccm. Blut mit Wasser auf 151 Ccm. verdünnt, und h nach der leicht verständlichen Gleichung:

$$h = A\varepsilon . 151 V$$

bei der Untersuchung = 4,4639 Grm. gefunden. Der gesuchte Quotient ergab sich demnach $= \frac{5,364}{4,4639} = 1,1988.$

13.

Nach allen Versuchen, soviel ich deren bisher auch angestellt habe, bleibt, wie man sieht, der oben abgeleitete Werth:

---

[1]) β bedeutet den Partialdruck des Sauerstoffs in der Atmosphäre. α ist für die Temperatur 20° nach Bunsen = 0,02838.

1,202

bei Weitem der wahrscheinlichste.

Macht man nun, wie es schon immer geschehen, die Annahme, dass wenn sich Sauerstoff mit Hämoglobin zu Oxyhämoglobin vereinigt, von jedem der beiden Stoffe je 1 Molekül mit dem anderen zusammentritt, so berechnet sich unter Voraussetzung der Richtigkeit obigen Werthes für das Moleculargewicht des Hämoglobins die Zahl 14133 und folglich für dasjenige des Oxyhämoglobins die Zahl 14165.[1])

Nimmt man ferner an, und diese Annahme liegt gewiss sehr nahe, dass, ein wie gut gereinigtes Farbstoffpräparat man auch immer zur Elementaranalyse ausgesucht habe, dasselbe doch nie mehr vollkommen reines und unzersetztes Oxyhämoglobin gewesen, dass es vielmehr infolge des Trocknens bei oder über 100° jederzeit einen Theil seines Sauerstoffs in irgend einer Form, am wahrscheinlichsten als Wasser, verloren gehabt, und wagt man es nun daraufhin, unter Benutzung der Moleculargewichtszahl 14133 und der durch eine hinreichende Zahl von Analysen des getrockneten Farbstoffs erlangten Mittelwerthe für dessen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Eisen, Sauerstoff und Schwefel[2]) eine genauere Moleculargewichtszahl, als die obige, durch Interpolationsrechnung zu finden, so erhält man für Hämoglobin den Werth 14129, für Oxyhämoglobin die Zahl 14161, und die empirische Formel des Hämoglobins wird dann:

$$C_{636}H_{1025}N_{164}FeS_3O_{189}.$$

Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der mit Hülfe dieser Formel berechneten und der im Mittel durch die Analyse gefundenen[3]) Procentzahlen.

---

[1]) Da *h* immer als Oxyhämoglobin bestimmt wurde und 1,202 Ccm. Sauerstoff, reducirt auf 0° und 1 M. Druck, 2,259084 Mgrm. wiegen, so gilt die Proportion:

$$1000 : 2{,}259084 = x : 32,$$

wonach x, d. h. das Moleculargewicht des Oxyhämoglobins, = 14165, folglich dasjenige des Hämoglobins = 14133.

[2]) Siehe Preyer, die Blutkrystalle, Jena 1871. S. 65.

[3]) Siehe Preyer a. a. O. S. 65. Vgl. auch Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie, Berlin 1879, S. 377.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{636}	= 7632	54,02 %	54,00 %
H_{1025}	= 1025	7,25 „	7,25 „
N_{164}	= 2296	16,25 „	16,25 „
Fe	= 56	0,40 „	0,42 „
S_3	= 96	0,68 „	0,63 „
O_{189}	= 3024	21,40 „	21,45 „

Ferner ergiebt sich für 1 Grm. Oxyhämoglobin locker gebundener Sauerstoff in Ccm., reducirt auf 0° und 1 Meter Druck:

Berechnet.	Gefunden.
1,202	1,202

Es versteht sich wohl von selbst, dass ich trotz der vorzüglichen Uebereinstimmung beider Zahlenreihen der soeben mitgetheilten Moleculargewichtsberechnung einen besonders hohen Werth nicht beizulegen wage; denn wie man hier abermals sieht, kommt bei so hohen Moleculargewichten in Betreff ihres Einflusses auf die Procentzahlen an Kohlenstoff etc. auf einige Gewichtseinheiten mehr oder minder wenig an. Hat doch bekanntlich Preyer[1]) aus den Daten der Elementaranalyse das fragliche Moleculargewicht zu 13332 berechnet und stimmen doch auch unter Zugrundelegung dieser Zahl die berechneten mit den gefundenen Procentwerthen vorzüglich überein. Preyer's Formel für das Hämoglobin ist:

$$C_{600}H_{960}N_{154}FeS_3O_{179}.$$

Darnach sind

	verlangt:	gefunden:
Kohlenstoff	54,01 %	54,00 %
Wasserstoff	7,20 „	7,25 „
Stickstoff	16,17 „	16,25 „
Eisen	0,42 „	0,42 „
Schwefel	0,72 „	0,63 „
Sauerstoff	21,48 „	21,45 „
	100,00	100,00

[1]) A. a. O.

Preyer hat seiner Berechnung das arithmetische Mittel aus den Resultaten mehrerer Eisenbestimmungen zu Grunde gelegt, während ich der meinigen eine Zahl, die als Endresultat aus zahlreichen eigenen Bestimmungen unter Anwendung aller Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung abgeleitet ist.

Mag nun auch keine der beiden Formeln vollständig der Wahrheit entsprechen: immerhin ist durch unser Beider Berechnungen wenigstens soviel festgestellt, zu welcher Ordnung von Grössen das Hämoglobinmolekül zu zählen ist. Dasselbe ist so gross, dass das nach neueren Untersuchungen[1]) schon so erhebliche Moleculargewicht gewisser Eiweisskörper immer noch etwa 5mal an Grösse hinter ihm zurückbleibt.

14.

Ich kann diese Untersuchung nicht schliessen, ohne noch mit zwei Worten auf die Hoffnungen hinzudeuten, die mich zu einer immer erneuten und immer schärferen Bestimmung aller im Vorhergehenden erwähnten Constanten angetrieben und auch ermuthigt haben. Es sollen diese Bestimmungen nichts anderes sein, als einige von den unerlässlichen Fundamenten zu einer exacten, wenn ich so sagen darf, „Physiologie des Sauerstoffs“. Wenn — was ja schon versucht worden ist — das Blut und mit ihm der Sauerstoff verfolgt werden soll auf seiner Wanderung in und durch die verschiedenen Organe, wenn man das Sauerstoffbedürfniss der einzelnen erforschen und messen will, das eine Mal, wenn sie ruhen, und dann wiederum, wenn sie arbeiten: — welches Verfahren, um solche Fragen zu beantworten, führte rascher zum Ziele, oder wäre einfacher und exacter, als ein spectrophotometrischer Vergleich des Blutes, das in die Organe strömt, mit demjenigen, das aus ihnen zurückkehrt? Dass sich der Sauerstoffgehalt verschiedener Blutarten mittelst des Spectrophotometers mit Leichtigkeit ermitteln lässt, ist in

[1]) Siehe Drechsel, dies. Journ. **19**, 333. — Das grösste von Drechsel festgestellte Moleculargewicht der Schmiedeberg'schen Eiweisskrystalle beträgt 2857.

einer früheren Abhandlung[1]), wo diese Methode ausführlich beschrieben wurde, hinlänglich bewiesen.

Tübingen, im Juli 1880.

Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unter-Elsass;

von

Dr. Eugen Buri.

Nachfolgende Analyse wurde im chemischen Laboratorium der Universität Strassburg ausgeführt. Die Untersuchung wurde im Wesentlichen nach Bunsen's: „Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer" vorgenommen. Die Bestimmung des Arsens im Schlamme geschah nach Bunsen's neuer Methode (Bestimmung als As_2S_5).

Das Wasser wurde am 5. Juni 1880 der unmittelbar vor dem Kurhause entspringenden, sehr wasserreichen Quelle entnommen.

Das Wasser fliesst durch eine weite, oben trichterförmig erweiterte Röhre in ein weites, mehrere Meter tiefes Bassin. Die Mündung der Röhre befindet sich unter dem Wasserspiegel. Im Bassin sieht das Wasser tief grün aus. Periodisch steigen darin Gasblasen, nicht eben reichlich, auf. Im Glase erscheint das aus dem oben erwähnten Trichter geschöpfte Wasser farblos und klar. Eine dem Bassin entnommene Probe ist dagegen etwas trübe.

Die Temperatur des Wassers betrug 17,9° bei einer gleichzeitigen Lufttemperatur von 11,6°.

Das spec. Gewicht des Wassers wurde bei 16,4° gleich 1,0036 gefunden.

Sein Geschmack ist salzig und schwach tintenartig. Ein Geruch ist nicht wahrzunehmen.

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 3, 1 ff.

Rothes Lackmuspapier blieb in dem Wasser unverändert, blaues zeigte nach einigem Verweilen in dem Wasser die Reaction der Kohlensäure.

Die zum Abmessen des Wassers für die Bestimmung der Gesammtkohlensäure dienende Maassflasche fasste bei 15,4° 501,79 Grm. destillirtes Wasser und bei derselben Temperatur 503,57 Grm. Mineralwasser. Hieraus berechnet sich das Gewicht des bei der Quellentemperatur die Flasche füllenden Mineralwassers zu 503,36 Grm. Bei dem Versuche wurden zwei Maassflaschen angewendet = 1006,72 Grm. Mineralwasser.

Tabelle A enthält die Gesammtbestimmungen, und zwar sowohl die direct gefundenen Niederschläge, als auch die auf 10000 Theile Wasser berechneten.

Tabelle B enthält in gleicher Weise die im löslichen und unlöslichen Theile des Abdampfungsrückstandes gesondert vorgenommenen Bestimmungen.

Tabelle C enthält die Gewichte der auf 10000 Thle. Wasser berechneten reinen Niederschläge.

Der weiteren Berechnung wurden die Gesammtbestimmungen, als die genaueren, zu Grunde gelegt und die Bestimmungen im löslichen und im unlöslichen Theile nur als Anhaltspunkte für die Gruppirung der Säuren und Basen zu Salzen benutzt. Zu diesem Ende wurden die dem löslichen und die dem unlöslichen Theile zukommenden Antheile der Gesammtbestimmungen den direct gefundenen proportional gesetzt. Die so berechneten Werthe sind in Columne IIa und IIb der Tabelle D zusammengestellt, welche die Fehlerausgleichung der Versuche enthält. Columne Ia und Ib enthalten die einem Aequivalente Säure oder Basis entsprechenden Formeln der betreffenden Niederschläge, Columne IIIa und IIIb enthalten die Aequivalentbrüche, d. h. die Quotienten aus der Division der Zahlen der Columne IIa und IIb durch die numerischen Werthe

A. Gesammtbestimmungen in Grammen.

Mineralwasser.	Verunreinigte Bestimmungen.	Beim Auflösen in Salzsäure.	Niederschläge.	Verunreinigung in den Niederschlägen.	Dieselben Niederschläge auf 10000 Wasser berechnet.	
Bestimmung von SiO_2, SO_3, CaO, MgO, Fe_2O_3.						
2908,5		0,0392 SiO_2 Erhaltene Lösung 113,1267	Davon abgewog. Port. 29,0000 gab		0,13478 SiO_2	
			0,1124 $BaSO_4$		1,50752 $BaSO_4$	
			0,0036 Fe_2O_3		0,04671 Fe_2O_3	
			29,9785	0,0222 $Sr(NO_3)_2$	5,11190 CaO	0,28803 $Sr(NO_3)_2$
			0,3940 CaO	0,0063 $Mg_2P_2O_7$		0,08174 $Mg_2P_2O_7$
			0,2260 $Mg_2P_2O_7$	0,0039 CaO	2,93221 $Mg_2P_2O_7$	0,05060 CaO
Bestimmung von KCl und NaCl.						
309,3	1,0316 KCl und NaCl	Erhaltene Lösung 32,4790	Davon abgewog. Port. 16,4360		33,35273 KCl u. NaCl	
			0,1124 K_2PtCl_6			7,18113 K_2PtCl_6
			0,0022 $Ca_2P_2O_5$			0,14056 $Ca_2P_2O_5$
			0,4898 NaCl			31,29287 NaCl
Lithium.						
3000,0	0,1098 LiCl	Erhaltene Lösung 20,5349	Davon abgewog. Port. 8,5939		0,3660 LiCl	
			0,0026 K_2PtCl_6			0,02071 K_2PtCl_6
			6,5848			
			0,1104 AgCl			1,14762 AgCl
			5,3562			
			Spur $Mg_2P_2O_7$			
Gesammt-Kohlensäure.						
1006,72	0,3000 CO_2	Filtrat d. gelösten mit Na_2CO_3 gefällten Anhängsel d. Flasche gab	0,0004 $BaSO_4$		2,9800 CO_2	0,00397 $BaSO_4$
			0,0035 $Mg_2P_2O_7$			0,03477 $Mg_2P_2O_7$
Chlor.						
69,6995	—	—	0,7307 AgCl		104,83577 AgCl	
Ammoniak.						
500,0		—	0,001408 NH_3		0,2817 NH_3	

B. Trennung in löslichen und unlöslichen Theil.

			Niederschlag mit Verunreinigungen.	Aus Niederschlag noch erhalten.	Dieselben Niederschläge auf 10000 Wasser berechnet.
			In Wasser löslicher Theil.		
Abgedampftes Mineralwasser 2830,5.	Erhaltene Lösung 106,7220	Davon abgewog. Portionen 10,0895	0,0283 $BaSO_4$		1,05757 $BaSO_4$
		30,0485	0,2770 CaO	0,0017 $Mg_2P_2O_7$ 0,0097 $Sr(NO_3)_2$	3,47574 CaO → 0,02133 $Mg_2P_2O_7$ 0,12171 $Sr(NO_3)_2$
			0,2513 $Mg_2P_2O_7$	0,0113 CaO	3,15326 $Mg_2P_2O_7$ → 0,14179 CaO
			In Wasser unlöslicher Theil.		
	Beim Auflösen in Salzsäure		0,2702 CO_2		0,95462 CO_2
			0,0357 SiO_2		0,12613 SiO_2
	Anhängsel aus Platinschale u. Flaschen	B. Lösen in HCl	0,0010 SiO_2		0,00353 SiO_2
		Im Filtrat der mit Na_2CO_3 gefällten Lösung	0,0010 $BaSO_4$		0,00353 $BaSO_4$
			Spur $Mg_2P_2O_7$		
	Erhaltene Salzsäurelösg. 41,4953	Dav. abgewog. Portionen 7,4065	0,0137 $BaSO_4$		0,27117 $BaSO_4$
		14,8940	0,0042 Fe_2O_3		0,04134 Fe_2O_3
			0,1376 CaO		1,35487 CaO
			0,0038 $Mg_2P_2O_7$		0,03740 $Mg_2P_2O_7$

der denselben entsprechenden Formeln in Columne Ia und Ib. Columne IVa giebt die Summe der Aequivalentbrüche für die Bestimmungen der Säuren = S; und ebenso die Summe der Aequivalentbrüche für die Bestimmungen der Basen = S_1. Der durch die Differenz $S_1 - S$ ausgedrückte Fehler wurde auf die einzelnen Bestimmungen vertheilt. [Vergl. Bunsen's Anleitung S. 47.] Die so ausgeglichenen Aequivalentbrüche finden sich in Columne Va. Dieselben dienen zur Berechnung der Salze im löslichen Theile.

C.

Von den Verunreinigungen befreite Niederschläge.

I.	II. a. Löslicher Theil.	III. b. Unlöslicher Theil.	IV. Summe a + b	V. Directe Gesammtbestimmungen.
SiO_2	—	0,12966	—	0,13478
CO_2	—	0,95395	—	2,99303
$BaSO_4$	1,05757	0,27470	1,33227	1,50752
CaO	3,55020	1,35487	4,90507	4,09192
$Sr(NO_3)_2$	0,12171	—	—	0,28803
$Mg_2P_2O_7$	2,91295	0,03740	2,95035	2,92058
LiCl	—	—	—	0,27516
NaCl	—	—	—	30,86680
K_2PtCl_6	—	—	—	7,18113
NH_3	—	—	—	0,02817
Fe_2O_3	—	—	—	0,04671
AgCl	—	—	—	104,83577

D. Fehlerausgleichung der Versuche.

a. Löslicher Theil.

		Ia.	IIa.	IIIa.	IVa.	Va.	
Z. Bestg. d. Säur.	½ $BaSO_4$	1,19669	0,010260	0,741536 = S	0,010299	0,744380
	$AgCl$	104,83577	0,731276		0,734081	
Zur Bestimmg. der Basen.	½ CaO	3,61305	0,129037	0,747246 = S_1	0,128543	0,744380
	½ $Sr(NO_3)_2$	0,12171	0,001149		0,001144	
	¼ $Mg_2P_2O_7$	2,88356	0,051956		0,051757	
	$LiCl$	0,27516	0,006476		0,006451	
	$NaCl$	30,86683	0,527548		0,525524	
	½ K_2PtCl_6	7,18113	0,029427		0,029314	
	NH_3	0,02817	0,001653		0,001646	

b. Unlöslicher Theil.

		Ib.	IIb.	IIIb.	IVb.	Vb.	
Zur Bestimmg. d. Säur.	½ SiO_2	0,13478	0,004463	0,050489	—	0,052649
	½ CO_2	0,95395	0,043361		0,049984	
	⅓ $BaSO_4$	0,31083	0,002665		0,002665	
Zur Bestimmg. der Basen.	½ CaO	1,37886	0,049245	0,052649	0,049245	0,052649
	½ $Sr(NO_3)_2$	0,16632	0,001570		0,001570	
	¼ $Mg_2P_2O_7$	0,03702	0,000667		0,000667	
	⅓ Fe_2O_3	0,04671	0,001167		0,001167	

Aus den Zahlen der Col. Va und Vb ergiebt sich folgende Zusammensetzung für den löslichen und für den unlöslichen Theil des Abdampfungsrückstandes:

Löslicher Theil.		Unlöslicher Theil.	
$SrSO_4$	0,10522	$SrSO_4$	0,14434
$CaSO_4$	0,62289	$CaSO_4$	0,07452
KCl	2,18714	$CaH_4(CO_3)_2$	3,90012
NH_4Cl	0,08810	$MgH_2(CO_3)_2$	0,04870
$NaCl$	30,74842	$FeH_2(CO_3)_2$	0,10390
$CaCl_2$	6,62125		
$LiCl$	0,27410		
$MgCl_2$	2,45637		

Fasst man die im löslichen und unlöslichen Theile gemeinschaftlich vorkommenden Bestandtheile zusammen, so

ergiebt sich, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Gase, folgender Gehalt:

In 10000 Gewichtstheilen Wasser sind enthalten:

Schwefelsaures Strontium	0,250
Schwefelsaures Calcium	0,697
Chlorkalium	2,187
Chlornatrium	30,748
Chlorlithium	0,274
Chlorammonium	0,088
Chlorcalcium	6,621
Chlormagnesium	2,456
Doppelt kohlensaures Calcium	3,900
Doppelt kohlensaures Magnesium	0,049
Doppelt kohlensaures Eisen	0,104
Kieselsäure	0,135
	47,509
Freie Kohlensäure	0,794
Stickstoff	0,328

In Spuren vorkommend:

Phosphorsäure — Mangan
Brom — Thonerde
Organische Substanz.

Die frei aufsteigenden Quellengase ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlensäure	5,34 Vol.
Stickstoff	94,65 „
	100,00

Untersuchung des Schlammes.

In dem Schlamme, der von den Wänden des Bassins gesammelt worden war, wurden Arsen, Blei und Eisen quantitativ bestimmt. Der Schlamm wurde zuvor vollständig ausgewaschen und getrocknet.

1) 10 Grm. des trocknen Schlammes gaben beim Schmelzen mit Salpeter u. s. w.

0,2400 $As_2 S_5$,
7,9400 in Wasser unlöslichen Rückstand.

Von diesem Rückstande gaben 1,0157 Grm. 0,7104 $Fe_2 O_3$.

2) 10 Grm. des trocknen Schlammes gaben 0,0005 $Pb SO_4$.

100 Theile des trocknen Schlammes enthalten:

Arsenige Säure	1,533
Schwefelsaures Blei	0,005
Eisenoxyd	55,534

Ferner Spuren von:

Antimon	Zink
Kupfer	Mangan.

Unter der Annahme, dass in dem Mineralwasser arsenige Säure und Eisenoxyd in dem gleichen Verhältnisse zu einander stehen, wie in dem Schlamme, lässt sich der Gehalt des Wassers an arseniger Säure berechnen. Es wären danach enthalten in 10000 Theilen Wasser 0,0013 Thle. arsenige Säure oder 1 Theil der letzteren in etwa 8 Millionen Theilen des Wassers.

Herrn Professor Dr. Rose, welcher mich bei vorliegender Untersuchung mit Rath und That unterstützte, spreche ich hier meinen wärmsten Dank aus.

Strassburg, im August 1880.

Zur Kenntniss des Kaffeeöls;

von

C. O. Cech.

Trotzdem die Kaffeebohnen zu unseren täglichen Nahrungsmitteln gehören, so ist die chemische Natur und Zusammensetzung der Röstprodukte des Kaffees und des Kaffeeöls, eines nicht unwichtigen, integrirenden und charakteristischen Bestandtheiles der Kaffeebohnen, bis jetzt nicht festgestellt worden. Dem Vernehmen nach soll zwar in letzter Zeit auf die Gewinnung der Röstprodukte des Kaffees ein Patent genommen worden sein; da jedoch häufig Patente genommen werden für Methoden, die nie zur Ausführung gelangen, ausserdem aber im Wiener Universitätslaboratorium

eine Untersuchung der Röstprodukte des Kaffees ausgeführt worden ist, die baldigst in der Oeffentlichkeit erscheinen soll, so sehe ich mich veranlasst, jene Erfahrungen über dieses Thema mitzutheilen, die ich seit dem Jahre 1876 im Berliner Universitätslaboratorium und in Berliner Kaffee-Röstanstalten gesammelt habe, eine Frage, deren Bearbeitung ich mir durch ein Prioritätsschreiben an die kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien (de dato 22. Juni 1876) gesichert haben wollte.

Da jedoch inzwischen von einem meiner Fachgenossen das Kaffeeöl ebenfalls zum Gegenstande einer Untersuchung gewählt worden ist, eine Untersuchung, die wahrscheinlich in anderer Richtung Aufschlüsse über dieses Thema bringen dürfte, so sehe ich mich veranlasst, über die von mir angestellten Versuche, die Gewinnung der Röstprodukte des Kaffeeöls betreffend, hiermit Mittheilung zu machen, und hoffe, dass diese Frage, an deren endgültigen Bearbeitung ich durch andere Berufsstudien gehindert war, von beregter Seite die wünschenswerthe Aufklärung finden werde.

Die Existenz des Kaffeeöls macht sich beim Rösten der Kaffeebohnen in auffallender Weise bemerkbar, indem das Oel, durch die Hitze aus den Bohnen getrieben, theilweise verflüchtigt und neben verschiedenen Röstprodukten der Bohnen, den keinem anderen Körper zukommenden charakteristischen Geruch gerösteten Kaffees erzeugt. — Man bemerkt das Kaffeeöl, welches Rochleder als Talg bezeichnet — auch in stark concentrirten schwarzen Kaffeeabsuden, in Form von Fettaugen auf der Flüssigkeit schwimmend. — Dort wo die Kaffeebohnen im Grossen fabriksmässig in eigens dazu eingerichteten Röstanstalten geröstet werden, wie es namentlich in Deutschland und Frankreich üblich ist, dort ist die Menge des aus einigen Centnern Kaffee täglich verflüchtigenden Oels eine so beträchtliche, dass sich das Auffangen und Verwerthen dieser Röst- und Destillationsprodukte der Kaffeebohnen als ein lohnender Versuch erweisen würde. Da die Kaffeebohnen je nach ihrer Abstammung, Alter oder Reife von 8—13 % Oel enthalten, und beim Rösten wenigstens die Hälfte sich ver-

flüchtigt, so könnte bei der Verarbeitung von vielen Tausend Centnern Kaffees (im Jahre 1878 betrug der Gesammtverbrauch von Kaffee 490,840,000 Kilogrm.) in den grossen Röstanstalten ein nicht unbedeutendes Quantum der Röstprodukte aufgefangen und verwerthet werden. Ich habe zu diesem Behufe in einer grossen Röstanstalt Berlins Versuche angestellt, die Rösttrommeln mit einem Kühlapparate und einer Vorlage zu versehen, um auf diese Weise die flüchtigen, öligen Röstprodukte zu sammeln. Während des Röstens des Kaffees in den Trommeln entwickeln sich anfangs kaum merkbare Gase, und erst nachdem sich die Bohnen gebräunt und die ganze Masse bis zur Verdampfungstemperatur des Oels erhitzt hat, entwickelt sich eine so bedeutende Menge flüchtigen Oels, dass die Wände jener Räume, in welchen das Umschaufeln und Abkühlen der aus den Trommeln kommenden Bohnen erfolgt, von dem aromatisch riechenden Kaffeeöl triefen. Leider ist bei der jetzigen Röstmanipulation eben dieses Abkühlen und Umschaufeln der heissen Bohnen, welches in freiem Raume geschieht, Ursache daran, dass auf solche Weise die massenhaft entweichenden Dämpfe nicht aufgefangen und condensirt werden können. Es wurde durch die Praxis constatirt, dass in dem Momente, wo sich die Bohnen bräunen und die ersten Dämpfe zu entweichen beginnen, es unumgänglich nothwendig ist, die Trommeln aus den Röstöfen herauszuziehen und die Kaffeebohnen durch Umschaufeln an der Luft zu raschem Erkalten zu bringen, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass die Bohnen in den Trommeln Feuer fangen und vollständig verkohlen. — Nichtsdestoweniger dürfte durch die Verbindung der Trommeln mit einem Exhaustor die Möglichkeit geboten werden, nicht nur alle verdampfenden Gase in einer Vorlage zu condensiren, sondern auch die Bohnen ohne Entzündungsgefahr abzukühlen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die in solcher Weise aufgefangenen Röstöle namentlich zur Fabrikation von Liqueuren lohnende Verwendung finden würden.

Darstellung und Eigenschaften des Kaffeeöls. Um mich über die Natur der Röstprodukte des Kaffeeöls und seine Eigenschaften zu orientiren, wurden 50 Pfd. verschiedener Sorten Kaffeebohnen im Mörser zerkleinert, mit Aether-Alkohol extrahirt und auf diese Weise circa 1200 Grm. Kaffeeöl erhalten.

Die von mir zur Extraction verwendeten Bohnen waren nicht gleichwerthig in Bezug auf ihren Gehalt an Kaffeeöl. Während einzelne Sorten nur 8 % enthielten, stieg der Gehalt bei anderen bis zu 13 %. — Das Kaffeeöl stellte ein grünes, durchsichtiges, dickflüssiges Oel dar, in dem sich nach einiger Zeit wenige lange feine Nadeln abgesetzt haben. Dieselben erwiesen sich als Caffeïn. Da das Caffeïn der entölten Bohnen durch Aether nicht extrahirt worden ist und nur sehr wenig hiervon durch den angewendeten Alkohol in Lösung kam, so wurden die entölten Bohnen auch zur Caffeïndarstellung verwendet. Das Kaffeeöl beginnt sich trotz hermetischen Abschlusses in Flaschen, bereits nach einem halben Jahre zu trüben; es scheiden sich mitten im Oele kleine Krystallgruppen aus, die sich nach und nach zu Boden setzen, und selbst nach drei Jahren sind nur $^2/_3$ der Flasche mit einem missfarbigen Krystallgemenge, das aus fester Fettsäure besteht, erfüllt, die oberste Schicht des Oels bleibt selbst nach Jahre langem Stehen durchsichtig, klar und schön grün gefärbt, ein Beweis dafür, dass ein Theil des Kaffeeöls aus flüssiger Oelsäure besteht. Obzwar ich mich seit geraumer Zeit im Besitze des Rohmaterials befand, so war es mir doch nicht möglich, das Studium der Röstprodukte des Kaffeeöls zu Ende zu führen und namentlich über die quantitative Zusammensetzung des Kaffeeöls zu Rochleder's Arbeit ergänzende Daten zu erhalten.

St. Petersburg, im August 1880.

Ueber den Farbstoff des Rubus Chamaemorus;

von

C. O. Cech.

Mit der oenochemischen Untersuchung des Fruchtsaftes der Beeren des Rubus Chamaemorus beschäftigt gewesen, habe ich bemerkt, dass die zur Darstellung des Mostes verwendeten baumwollenen und wollenen Pressbeutel mit dem Fruchtsaft imprägnirt, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur intensiv orangegelb färben. Die Imprägnirung der Faser durch das Pigment ist eine so vollständige, und die Färbung eine so dauerhafte, dass die gefärbten Stoffe selbst von mit verdünnter Salzsäure versetzten Bädern nicht angegriffen werden.

Spätere Versuche haben ergeben, dass Baumwolle, Wolle und Seide in dem Fruchtsafte der Beeren des Rubus Chamaemorus aufgekocht, schon binnen wenigen Minuten sich intensiv und dauerhaft orangegelb färben. — Mit Seide sind die Versuche weniger befriedigend ausgefallen, doch lässt sich erwarten, dass auch die Seide bei entsprechender Behandlung dasselbe Feuer der Färbung annimmt, wie Wolle und Baumwolle.

Die Beeren des Rubus Chamaemorus liefern demnach einen schönen und billigen Farbstoff, der namentlich auf Wolle und Baumwolle für chamois, isabellenfarbige, bernsteingelbe und orangegelbe Nüancirungen verwendet werden kann.

Rubus Chamaemorus ist eine niedrig wachsende, für die im Norden vorkommenden, mit Moos bewachsenen Sümpfe charakteristische Pflanze, welche auch unter dem Namen Sumpfbrombeere bekannt ist. — Sie hat einfache, nierenförmige Blätter, grosse weisse Blüthen und orangegelbe Beeren. Die Beeren werden theils roh, eingelegt, eingekocht und zur Beerenweinfabrikation verwendet, während die Blätter

des Rubus Chamaemorus als Heilmittel gegen Wassersucht Anwendung finden.

Die Beeren sind im ersten Reife-Stadium granatroth gefärbt, werden aber später vollständig bernstein- und orangegelb.

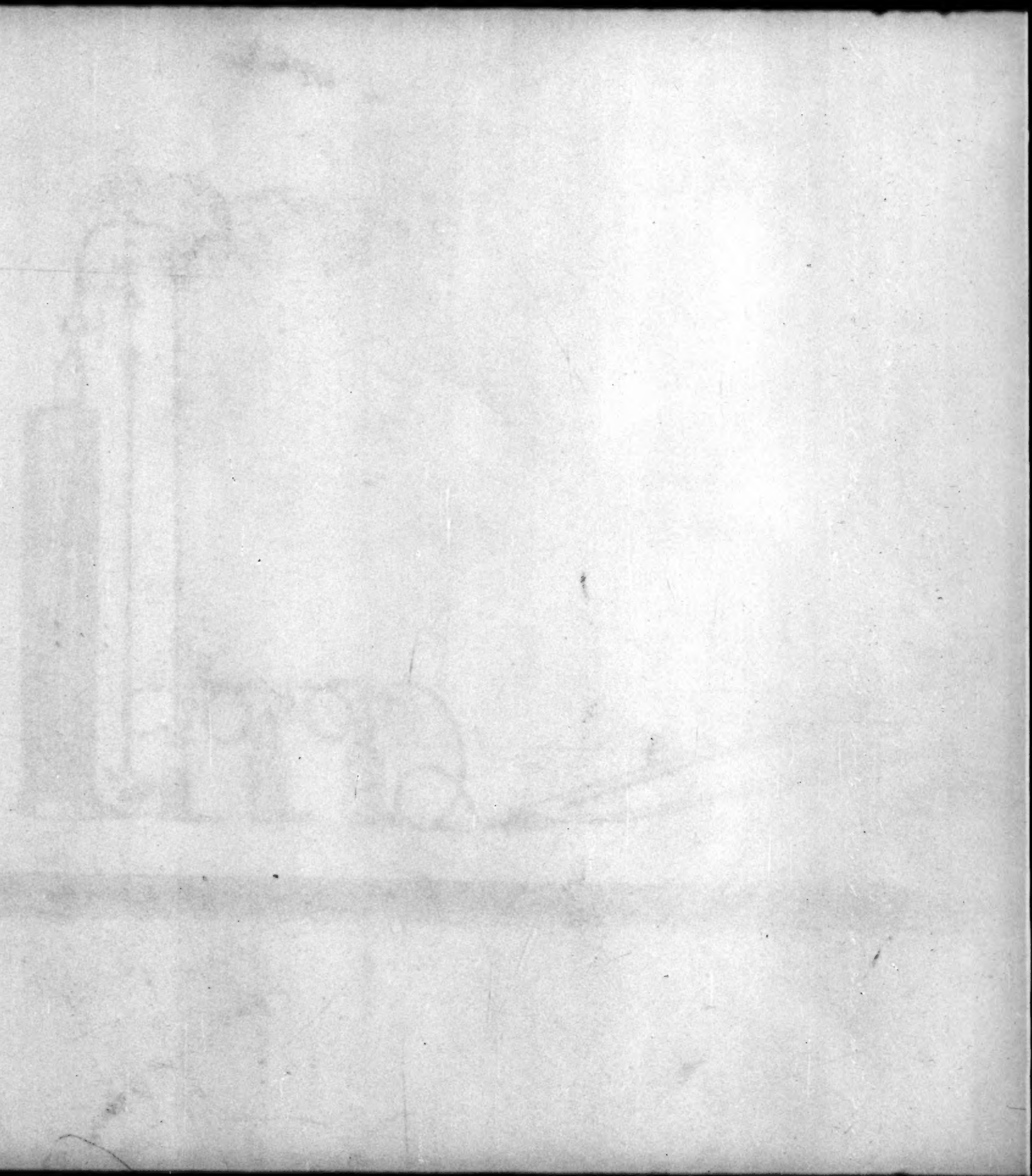
Der orangegelbe Farbstoff hat nicht, wie bei vielen anderen Beeren, seinen Sitz in der Fruchtschale, sondern er durchdringt die ganze Beere gleichmässig.

Die Beeren enthalten viel Schleimzucker, Citronensäure und nur 3—6% Zucker. — Der Geschmack des Mostes ist wenig süss, fade und in Folge von vieler Citronensäure etwas zusammenziehend, darum sind auch die Beeren des Rubus Chamaemorus bei nordischen Schiffern als Mittel gegen den Scorbut beliebt.

Ich bin zur Zeit mit der Isolirung und Bestimmung des orangegelben Farbstoffs beschäftigt, dessen Gewinnung und Reindarstellung in grösserem Maassstabe bei der grossen Billigkeit und dem häufigen Vorkommen des Rubus Chamaemorus im Norden nicht mit Schwierigkeiten verbunden sein dürfte.

Da die aus den Beeren des Rubus Chamaemorus dargestellten Weine eine schöne, dunkelbernsteingelbe Farbe haben, die der Färbung des Sherry und Tokayer-Weines gleicht, so dürfte der Farbstoff dieser Waldbeere ein billiges und unschädliches Färbemittel für helle Traubenweine abgeben.

St. Petersburg, im Juli 1880.



des Rubus Chamaemorus als Heilmittel gegen Wassersucht Anwendung finden.

Die Beeren sind im ersten Reife-Stadium granatroth gefärbt, werden aber später vollständig bernstein- und orangegelb.

Der orangegelbe Farbstoff hat nicht, wie bei vielen anderen Beeren, seinen Sitz in der Fruchtschale, sondern er durchdringt die ganze Beere gleichmässig.

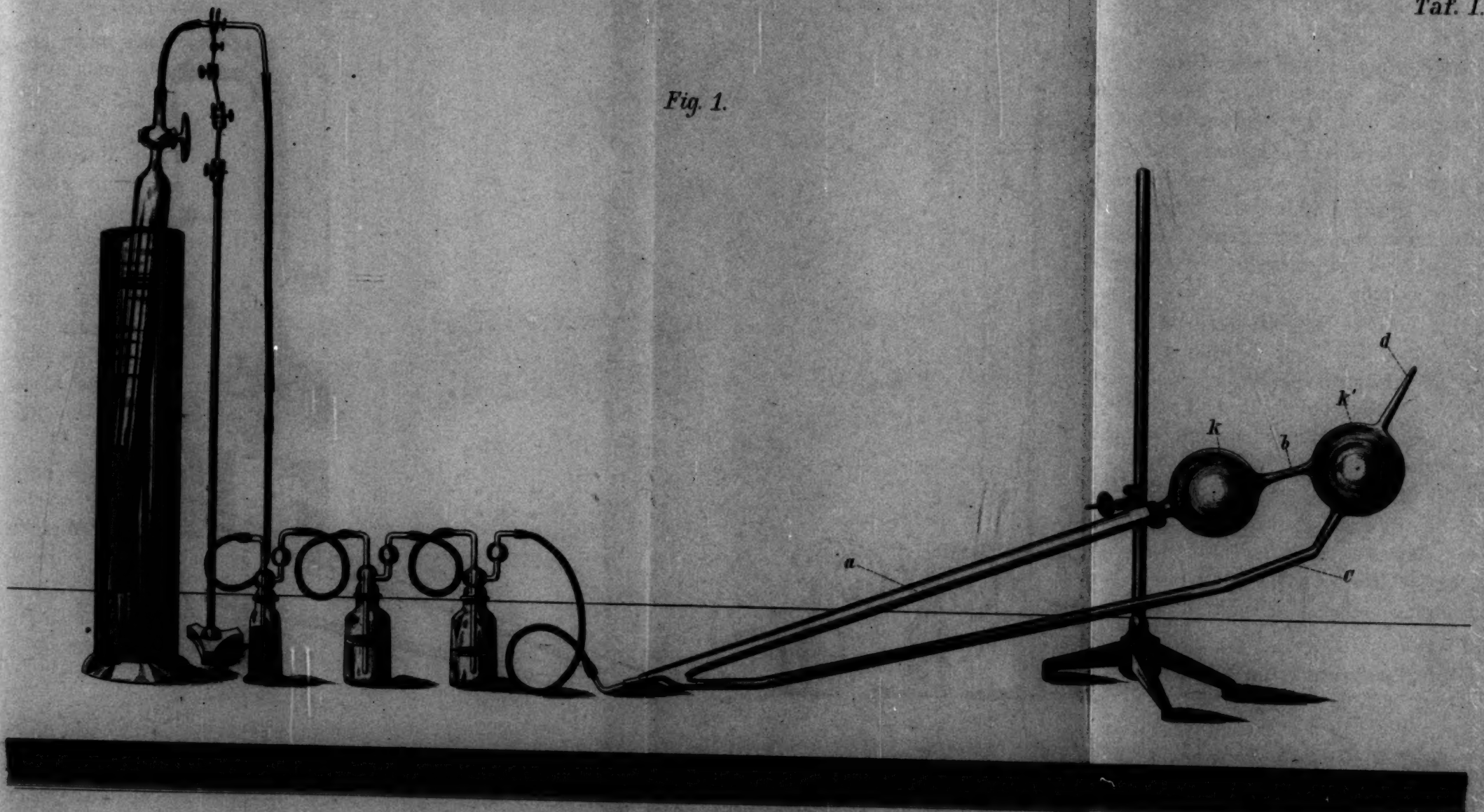
Die Beeren enthalten viel Schleimzucker, Citronensäure und nur 3—6% Zucker. — Der Geschmack des Mostes ist wenig süss, fade und in Folge von vieler Citronensäure etwas zusammenziehend, darum sind auch die Beeren des Rubus Chamaemorus bei nordischen Schiffern als Mittel gegen den Scorbut beliebt.

Ich bin zur Zeit mit der Isolirung und Bestimmung des orangegelben Farbstoffs beschäftigt, dessen Gewinnung und Reindarstellung in grösserem Maassstabe bei der grossen Billigkeit und dem häufigen Vorkommen des Rubus Chamaemorus im Norden nicht mit Schwierigkeiten verbunden sein dürfte.

Da die aus den Beeren des Rubus Chamaemorus dargestellten Weine eine schöne, dunkelbernsteingelbe Farbe haben, die der Färbung des Sherry und Tokayer-Weines gleicht, so dürfte der Farbstoff dieser Waldbeere ein billiges und unschädliches Färbemittel für helle Traubenweine abgeben.

St. Petersburg, im Juli 1880.

Fig. 1.



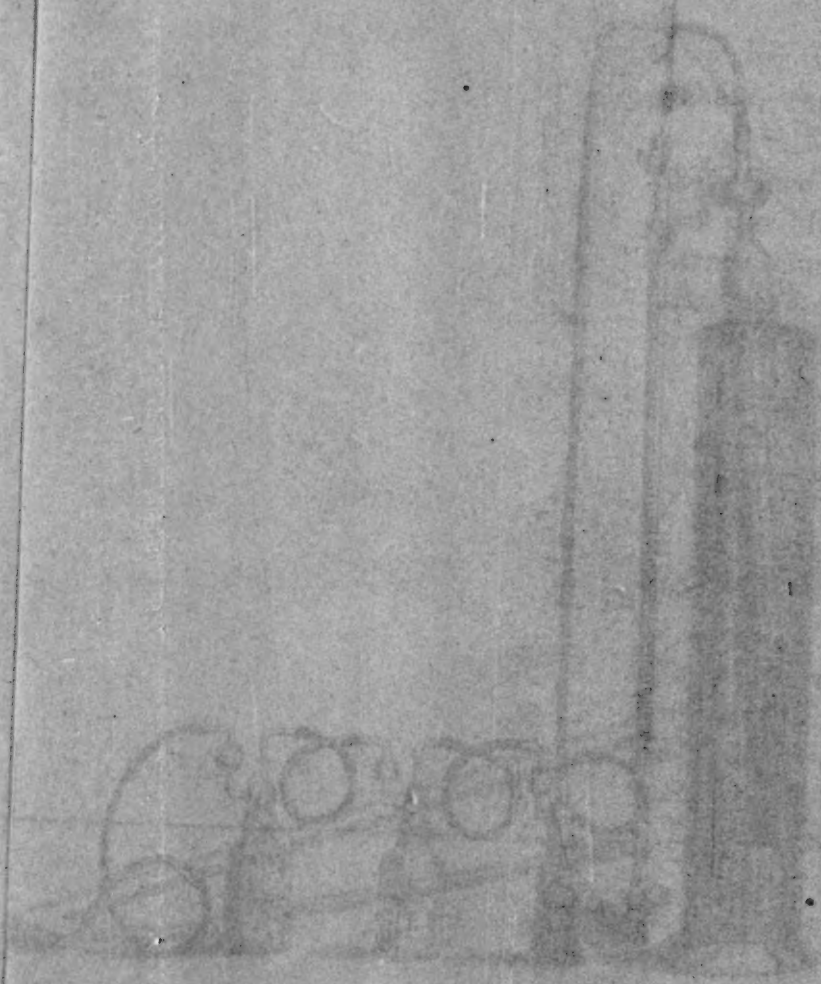


Fig. 1.

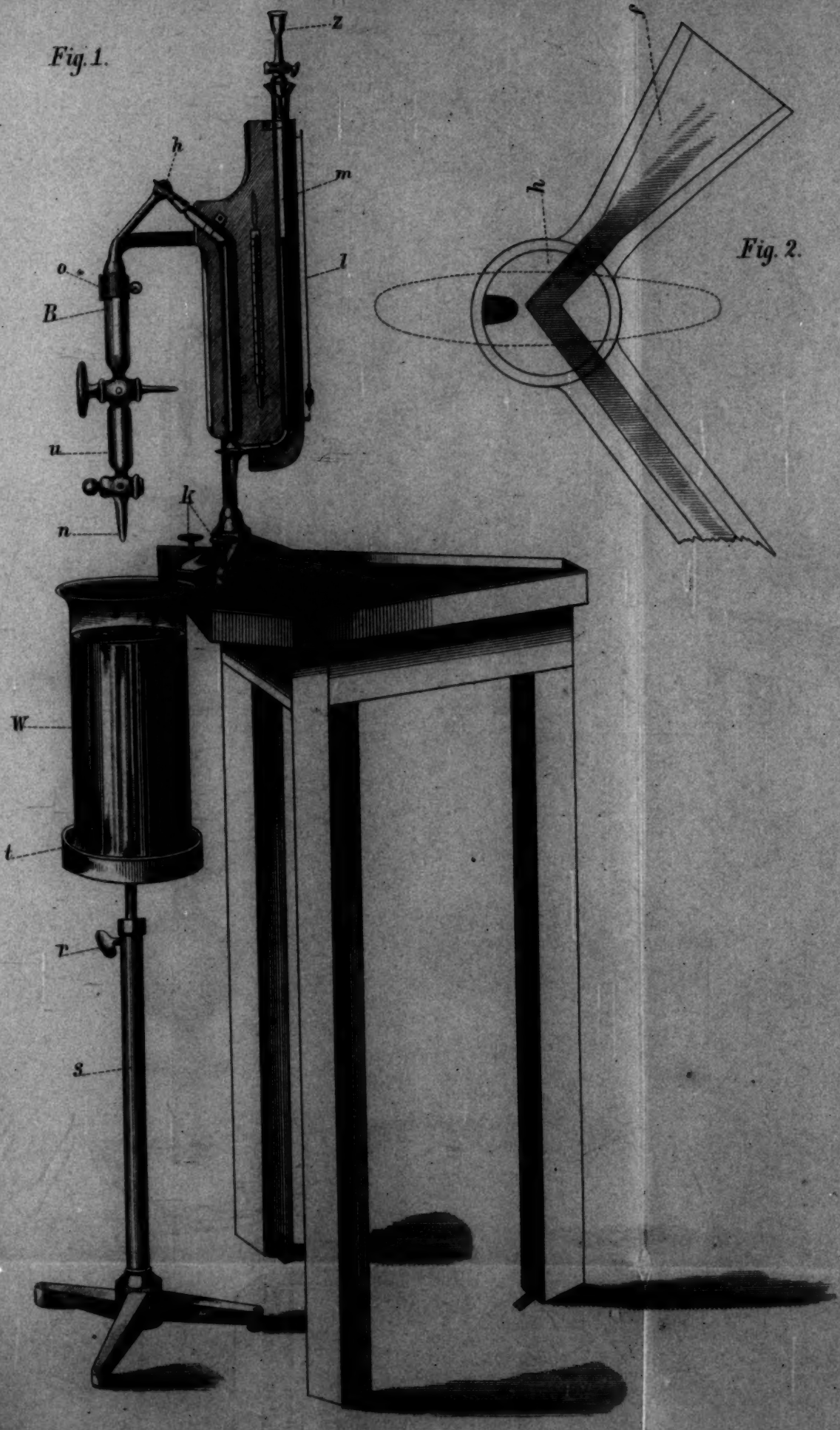


Fig. 2.

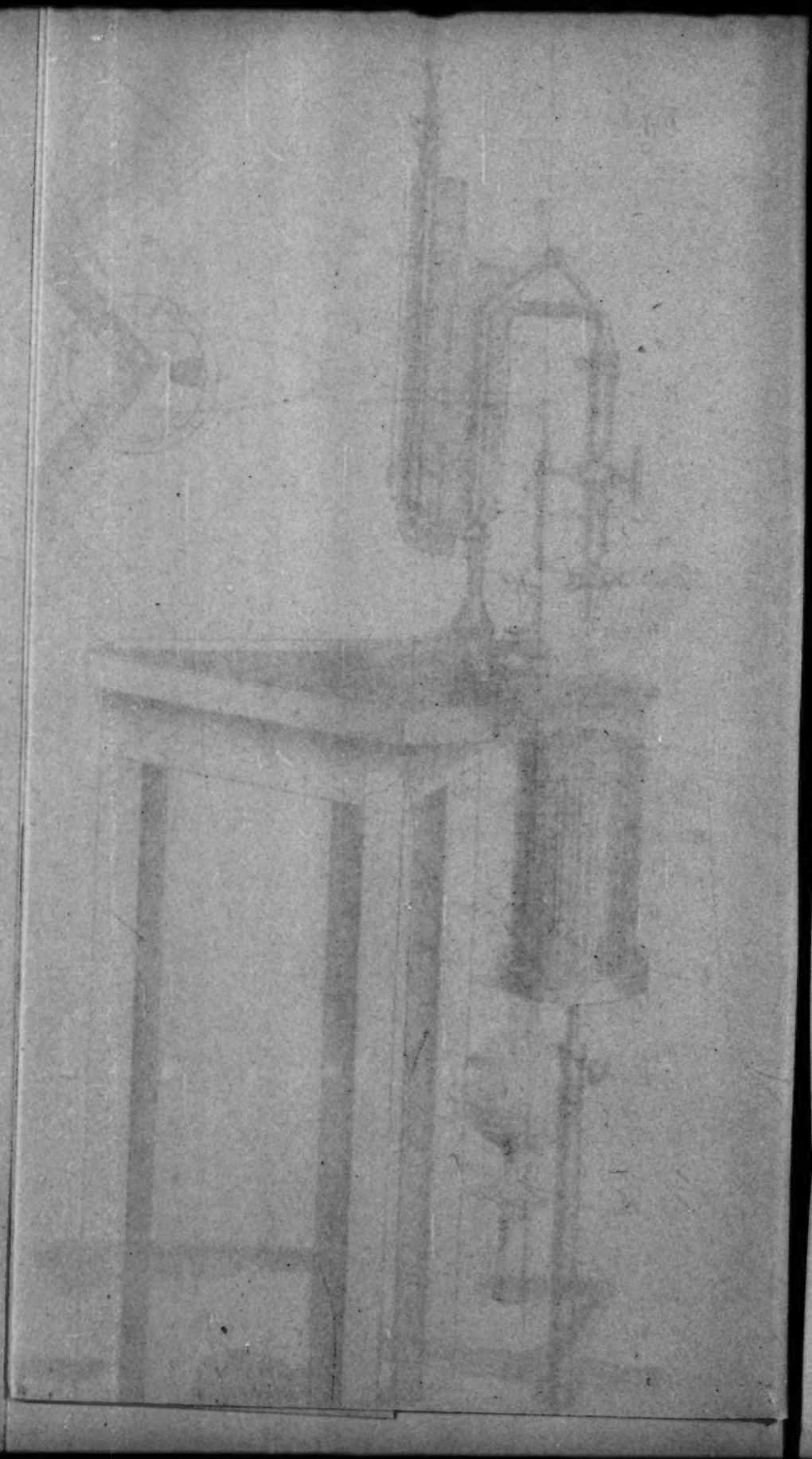
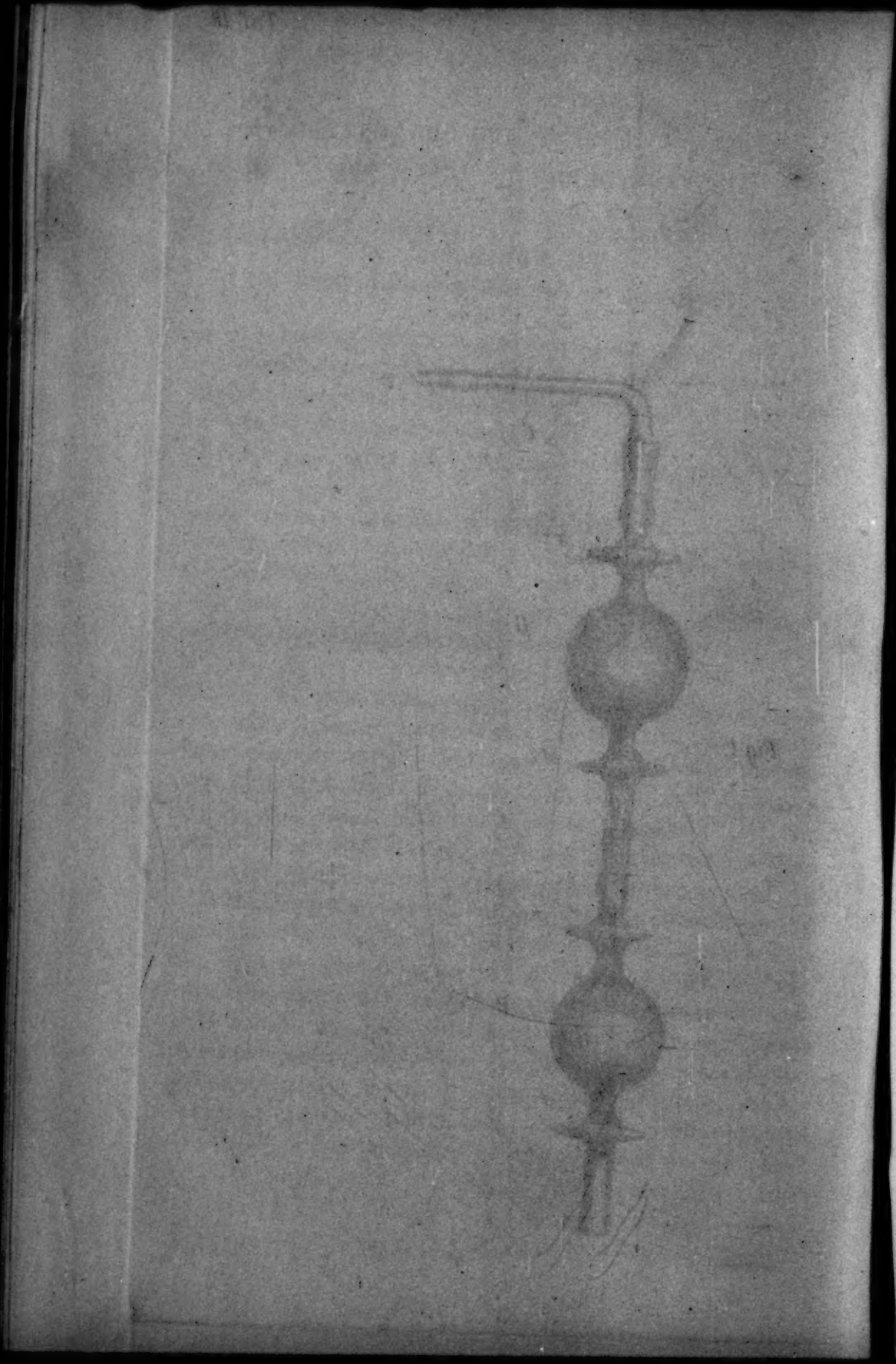


Fig. 1.



Ueber Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des Glycerins;

von

Th. Morawski,

Professor an der k. k. Gewerbeschule in Brünn.

Als ich zu ermitteln bemüht war, auf welche Art die Erhärtung des sogenannten Glycerinkittes zu erklären sei, gelangte ich zur Kenntniss eines durch seine Krystallisationsfähigkeit und andere Eigenschaften wohl charakterisirten Bleiglycerides[1]), für welches sich die Formel $C_3 H_6 Pb O_3$ ergab.

Da sich diesem Bleiglyceride nun andere anschliessen, welche bei Fortsetzung der angezogenen Untersuchung gefunden wurden, so werde dasselbe näher bezeichnet als Monoplumboglycerid. Darstellung, Eigenschaften und Zersetzungen dieser Verbindung, am angegebenen Orte zu finden, sollen hier nicht wieder erörtert werden, jedoch soll der eine Umstand hervorgehoben werden, dass man diesem Glyceride, wie das Weitere dieser Arbeit ergiebt, unter verschiedenen Verhältnissen begegnet, welche Unterschiede bieten gegenüber den früher beschriebenen Darstellungsmethoden.

In Anbetracht dessen aber, dass ausser dem Monoplumboglyceride noch andere existiren, entsteht die Frage, ob die seinerzeitige Behauptung, die Erhärtung des Glycerinkittes sei ausschliesslich auf die Bildung des erwähnten Glycerides zurückzuführen, noch aufrecht erhalten werden könne, oder ob nicht auch andere Verbindungen des Glycerins mit dem Bleioxyde gleichzeitig entstehen als integrirende Bestandtheile des Erhärtungsproduktes. Es kann an der Richtigkeit dieser ersten Angabe wohl kaum mehr gezweifelt werden, wenn man neben jenen Gründen, die ursprünglich zur Aufstellung der erwähnten Ansicht führten, noch folgende Beobachtung in Berücksichtigung zieht. Wenn ge-

[1]) Dingl. Journ. 235, 213 ff.

wogene Mengen von Bleioxyd mit genau abgewogenem Glycerin zusammengebracht und unter geeigneten Verhältnissen erhitzt werden, so ergiebt sich aus dem Rückstande vom Erhitzen auf 130°—140°, dass anstatt der Summe der Gewichte des Bleioxyds und des ursprünglichen Glycerins eine kleinere Gewichtsmenge sich findet, entsprechend dem Austritte von Wasser aus dem Glycerin, wie ihn die Gleichung: $C_3H_8O_3 + PbO = C_3H_6PbO_3 + H_2O$ verlangt. Es findet also die Umsetzung thatsächlich so statt, wie sie für den Erhärtungsprocess beim Glycerinkitte angegeben wurde, und soll der analytische Nachweis dieser Thatsache an einer späteren Stelle erbracht werden.

Uebergehend zur Beschreibung der neu aufgefundenen Bleiglyceride, stelle ich eine als Sesquiplumboglycerid zu bezeichnende Verbindung voran. Dieses Glycerid, nach der Formel $(C_3H_8O_3)_2Pb_3$ zusammengesetzt, wurde auf zweierlei Art erhalten. Es entsteht erstens, wenn man zu einer heissen Lösung von Bleiessig, welche bereitet wurde, indem man Bleizucker mit dem halben Gewichte desselben an Bleioxyd kochte, nach dem Vermengen mit Glycerin eine Lösung von Bleioxydkali zusetzt, so lange noch eine Vermehrung des Niederschlages beobachtet wird. Das entstandene Glycerid bildet eine fest zusammenbackende Masse. Filtrirt man rasch ab, so scheidet sich, stark an den Wänden haftend, aus dem Filtrate, in bei einiger Vergrösserung kugelig erscheinenden Aggregaten, noch eine zweite, aber viel kleinere Partie ab. Zweitens entsteht diese Verbindung auch, wenn nach ganz bestimmten Verhältnissen eine Bleiessiglösung, mit Glycerin versetzt, mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali zusammengebracht wird. Werden jedoch hierbei die relativen Verhältnisse der Substanzen nach einem anderen genau einzuhaltenden Vorgange geändert, so kann auch ein gummiartiges Glycerid entstehen von anderer Zusammensetzung und anderen Eigenschaften. Endlich kann aber auch bei Einhaltung eines später anzugebenden Verhältnisses das Monoplumboglycerid sich bilden.

Ohne ein bestimmtes Verhältniss einzuhalten, wurde das Sesquiplumboglycerid zuerst erhalten, so wie oben angegeben,

indem in eine mit Glycerin versetzte Bleiessiglösung so lange eine Lösung von Bleioxydkali eingetragen wurde, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte; die Flüssigkeit wurde rasch abfiltrirt und die im Filtrate sich ausscheidende Substanz untersucht, nachdem sie vorsichtig mit einer aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol hergestellten Lösung ausgewaschen war.

I. 1,6795 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,5542 Grm. PbO und 0,7794 Grm. Pb, entsprechend 77,05 % Pb.

0,4458 Grm. gaben 0,1436 Grm. CO_2 und 0,0503 Grm. H_2O, entsprechend 8,78 % C und 1,25 % H.

In einem anderen Falle wurden erhalten:

II. Aus 0,9512 Grm. Substanz 0,2715 Grm. PbO und 0.4885 Grm. Pb, entsprechend 77,84 % Pb.

Nach bestimmten Gewichtsverhältnissen arbeitend, wurden folgende Resultate erhalten: 50 Grm. Bleizucker, auf 250 Ccm. gelöst, wurden mit 25 Grm. PbO gekocht und der so entstandene Bleiessig abfiltrirt; nun kamen 75 Grm. Glycerin hinzu von 1,24 Dichte, und dann wurde zur heissen Flüssigkeit eine mit überschüssiger Bleiglätte erwärmte Lösung von 20 Grm. Aetzkali in 100 Ccm. Wasser hinzugefügt; es bildete sich sofort ein grosser zäher Klumpen. Im Filtrate hiervon entstand noch eine kleine Ausscheidung beim Abkühlen; beim Concentriren aber entstanden reichlich feine Nadeln; letztere wurden durch eine Bleibestimmung als Monoplumboglycerid erkannt. Die erste Ausscheidung, sowie die zweite erwiesen sich wieder als Sesquiplumboglycerid. Erstere lieferte folgende Daten:

III. 1,2340 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,7568 Grm. Pb und 0,2122 Grm. PbO; somit enthält die Substanz 77,28 % Blei.

0,3893 Grm. gaben 0,1182 Grm. CO_2 und 0,0454 Grm. H_2O, entsprechend 8,28 % C und 1,28 % H.

Bei einem anderen Versuche wurden unter Beibehaltung aller anderen Verhältnisse statt 75 Grm. Glycerin nur 50 Grm. genommen; es zeigte sich jedoch, dass dann der Substanz bereits etwas Bleihydroxyd beigemengt war, was aus einer Bleibestimmung ersichtlich wurde.

Beim Erwärmen von 45 Grm. Bleizucker mit 300 Ccm.

Wasser und 25 Grm. Bleioxyd, Abfiltriren, Zusatz von 20 Grm. Glycerin und Hinzufügen von 15 Grm. Aetzkali, die, um alles kohlensaure Kalium zu beseitigen, in Alkohol gelöst wurden, entstand wieder eine sich zusammenballende Ausscheidung, und nach dem Filtriren gab das Filtrat beim Eindampfen eine weitere pulverige Ausscheidung. Diesmal wurde wieder zunächst die erstere Ausscheidung untersucht und sie erwies sich mit Bleihydroxyd verunreinigt; die zweite Partie hingegen gab folgende gut stimmende Daten:

IV. Aus 1,0052 Grm. wurden erhalten: 0,5176 Grm. Blei und 0,2864 Grm. Bleioxyd; die Substanz enthält somit 77,93 % Blei.

0,3641 Grm. gaben 0,1161 Grm. CO_2 und 0,0433 Grm. H_2O, entsprechend 8,69 % C und 1,31 % H.

Alle hier angeführten Zahlen weisen auf die Zusammensetzung des nach der Formel $(C_3H_5O_3)_2Pb_3$ zusammengesetzten Glycerides hin; diese verlangt:

		Gefunden.			
Berechnet.		I.	II.	III.	IV.
C	9,00 %	8,78	—	8,28	8,69
H	1,25 „	1,25	—	1,28	1,31
Pb	77,72 „	77,03	77,84	77,28	77,93

Da somit zwei Moleküle Glycerin drei Atome Blei aufnehmen, wurde die Verbindung als Sesquiplumboglycerid bezeichnet. Die Verbindung lässt sich, wie das Monoplumboglycerid, durch Kochen mit Wasser zerlegen und hinterlässt Bleihydroxyd.

Ein drittes gummiartig erscheinendes Bleiglycerid entsteht nur unter strenger Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse bei der Wechselwirkung von Bleiessig, Glycerin und einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd. 45 Grm. Bleizucker wurden zu 300 Ccm. gelöst, 15 Grm. Bleioxyd eingetragen, gekocht, abfiltrirt und nach dem Zusatz von 15 Grm. Glycerin eine Lösung von 15 Grm. Aetzkali in Alkohol hinzugefügt. Es bildet sich, während der Niederschlag sich fast bis zum Ende immer wieder löst, schliesslich ein sofort am Kolben anhaftender zäher Klumpen, der aber nur einem kleinen Bruchtheile der angewandten Bleiverbindungen entspricht. Filtrirt man nun ab, so bilden sich beim

Eindampfen krystallinische harte Krusten an den Wänden der Schale, an der Oberfläche der Flüssigkeit jedoch entstehen fortwährend irisirende Häutchen, die sich mit einem Glasstabe vollständig abheben lassen. Hat man beiläufig auf die Hälfte abgedampft und filtrirt rasch ab, so entstehen bei weiterem Eindampfen keine krystallinischen Ausscheidungen mehr, erfolgt aber um so reichlicher die rasche Bildung der erwähnten Häutchen. Zieht man diese immer ab, so legen sie sich um den Glasstab herum, erweichen in der Flüssigkeit, kleben auf dem Boden der Schale an und können nach dem Erkalten der Flüssigkeit als ein durchsichtiges, sprödes Gummi von der Schale losgelöst werden mit Hilfe eines spitzen Instruments. Die so entstandenen Massen wurden mit einem Gemische von gleichen Theilen Alkohol und Wasser gewaschen. Dabei backt wieder alles zu einem schwach gelblich gefärbten Gummi zusammen, welches erst nach einiger Zeit erhärtet. Es lässt sich dann leicht pulverisiren und wurde behufs der Untersuchung über Schwefelsäure getrocknet. An weitere Operationen behufs der Reinigung, resp. Beseitigung der letzten Antheile fremder Substanz konnte bei den ungünstigen Eigenschaften dieses Körpers nicht gedacht werden. Beim Erhitzen schwillt die Masse, nachdem sie zuerst erweicht, nicht unbeträchtlich auf und der letzte Antheil des Kohlenstoffs verbrennt nur langsam.

Drei Substanzen, bei drei verschiedenen Operationen dargestellt, gaben folgende Resultate:

I.	0,3149	Grm.	gaben	0,1148	Grm.	CO_2	und 0,0534	Grm. H_2O.
	1,0907	„	„	0,2141	„	PbO	„ 0,6019	„ Pb.
II.	0,3216	„	„	0,1188	„	CO_2	„ 0,0446	„ H_2O.
	0,8259	„	„	0,1798	„	PbO	„ 0,4433	„ Pb.
III.	0,3225	„	„	0,1150	„	CO_2	„ 0,0512	„ H_2O.
	0,7467	„	„	0,2868	„	PbO	„ 0,2864	„ Pb.

Den aus diesen Daten sich ableitenden Procentzahlen entspricht am besten die empirische Formel $C_{12}H_{24}Pb_6O_{13}$; diese kann aufgefasst werden als: $4(C_3H_6PbO_3) + PbO$ oder $(C_3H_5O_3)_2Pb_3 + 2C_3H_6PbO_3 + H_2O$ und verlangt in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C	10,20	9,94	10,97	9,72
H	1,70	1,88	1,54	1,76
Pb	73,35	73,40	73,87	74,00

Danach könnte diese Verbindung auch als Pentaplumbotetraglycerid bezeichnet werden. In Bezug auf ihre Zusammensetzung steht sie zwischen dem Monoplumboglyceride und dem Sesquiplumboglyceride. Sehr leicht entstehen auch diese Verbindungen, sowie auch Bleihydroxyd neben dem gummiartigen Glyceride, was theilweise schon aus den Angaben über das Sesquiplumboglycerid hervorgeht. Als 22 Grm. Bleizucker mit 12 Grm. Bleioxyd, 5 Grm. Glycerin und 7 Grm. Kaliumhydroxyd zu einem solchen Versuche angewendet wurden, so entstand beim Zusammenbringen relativ wenig Niederschlag; im Filtrate davon bildeten sich aber beim Eindampfen glänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskope octaëdrische Formen zeigten und durch die Bleibestimmung als Bleihydroxyd sich erwiesen. Später traten feine Nädelchen auf, vermuthlich das Monoplumboglycerid, und erst bei starker Concentration trat wieder das gummiartige Glycerid auf. Nimmt man weniger Kaliumhydroxyd, als in der ersten Vorschrift angegeben wurde, so ist auch die Bildung des letzteren Glycerides unsicher, und vor allem lässt es sich dann schwer frei von anderen Glyceriden erhalten. Bei Vermehrung des Bleioxyds, wenn ursprünglich der Bleiessig erzeugt wird, erhält man zusammengeballte Massen, die als Sesquiplumboglycerid, verunreinigt mit Bleihydroxyd, zu betrachten sind.

An einer früheren Stelle wurde hervorgehoben, dass das Monoplumboglycerid bei vielen Gelegenheiten entstehe, welche in meinen ersten Mittheilungen über diese Verbindung nicht berührt wurden; es bestätigte sich dies schon im Verlaufe der hier vorangehenden Zeilen und erübrigt nur noch folgende Wahrnehmungen zu schildern. In grösserer Menge kann das Monoplumboglycerid erhalten werden, wenn man Bleizucker, Glycerin und Kaliumhydroxyd in folgenden Verhältnissen auf einander einwirken lässt. 22 Grm. Bleizucker

in 250 Ccm. Wasser gelöst, mit 20 Grm. Glycerin versetzt, geben heiss auf Zusatz von 15 Grm. Kaliumhydroxyd fast gar keinen Niederschlag. Filtrirt man nun ab, so bilden sich nach ein bis zwei Tagen im Filtrate reichliche Mengen des Monoplumboglycerides; eine Bleibestimmung bewies, dass die aus feinen Nadeln bestehende Ausscheidung dessen Zusammensetzung besitze:

1,1988 Grm. gaben 0,2690 Grm. PbO und 0,5838 Grm. Pb, entsprechend 69,88 % Blei; theoretisch 69,69 %.

Ein Bleiglycerid, bei welchem im Glycerin nur ein Atom Wasserstoff durch Metall vertreten ist, scheint nicht zu existiren, denn es entstand nicht unter den denkbar günstigsten Bedingungen. Als nämlich eine grössere Partie Sesquiplumboglycerid durch Kochen mit Wasser zerlegt wurde, wobei als unlöslich Bleihydroxyd zurückbleibt, entstand ein Filtrat, welches Bleihydroxyd auch gelöst enthält mit sehr bedeutendem Ueberschusse an Glycerin. Als nun diese Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke eingedampft wurde, entstanden krystallinische Ausscheidungen. Das Mikroskop zeigte, dass diese Ausscheidungen wieder aus feinen Nadeln bestanden, und durch eine Bleibestimmung wurde nachgewiesen, dass auch hier das Monoplumboglycerid, nicht eine Verbindung mit weniger Blei entstanden war.

0,4685 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0892 Grm. PbO und 0,2423 Grm. Pb, entsprechend 69,39 %: berechnet für das Monoplumboglycerid 69,69 % Blei.

Eine der interessantesten Verbindungen ist aber nun die folgende, für die als analog höchstens die von Puls[1]) gefundene Verbindung $C_3H_5\begin{cases}O—CuCl\\OH\\OH\end{cases}$ betrachtet werden kann. Diese Verbindung, welche aus dem Mononatriumglyceride bereitet wurde, kann als basisches Kupferchlorid aufgefasst werden, in welchem statt des Hydroxyls ein einwerthiger Glycerinrest eingetreten ist. Leichter, als diese Verbindung rein darzustellen ist, gelingt dies bei einer von mir gefun-

[1]) Puls, dies. Journ. [2] 15, 103.

denen Bleiverbindung, die ich Plumbonitratoglycerid nennen will. Mit diesem Namen soll eine Verbindung bezeichnet werden, welche als basisches Bleinitrat betrachtet werden kann, in welchem Hydroxylgruppen durch Glycerinreste vertreten sind, oder als Bleiglycerid, in welchem theilweise das Blei durch den einwerthigen Rest $PbONO_2$ ersetzt ist. Diese Verbindung wurde auf zweierlei Art erhalten. Zuerst entstand dieselbe durch Zusammenbringen von Bleinitratlösung mit Glycerin auf Zusatz von Ammoniak; später wurde sie auch erhalten, indem Bleinitrat mit Glycerin in wässriger Lösung unter Zusatz einer bestimmten Menge von Bleioxyd gekocht wurde.

Was das Nähere der ersten Darstellungsmethode betrifft, so ist wieder die Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen erforderlich. Nur bei einer gewissen Menge von Glycerin entsteht diese neue Verbindung frei von fremden Bleiglyceriden. Am vortheilhaftesten operirt man folgendermaassen: 25 Grm. Bleinitrat werden in 250 Ccm. Wasser gelöst und 30 Grm. Glycerin zugesetzt, erhitzt und nun 2,57 Grm. Ammoniak, welches in Form titrirter Ammoniakflüssigkeit verwendet wurde, hinzugefügt. Ist die Flüssigkeit nahezu kochend heiss, so erscheint sie fast vollkommen klar; erst beim Erkalten scheidet sich die Verbindung ab und zwar in sehr festen Krusten, die von den Wänden eines Glaskolbens sich nur sehr schwierig ablösen lassen. Wenn nach den ersten Ausscheidungen fleissig geschüttelt wird, so nimmt übrigens die Substanz keine so feste Form an. Obige Zahlenangaben entsprachen einem Verhältnisse von 1 Mol. PbN_2O_6, 2 Mol. NH_3 und 4 Mol. Glycerin. Arbeitet man mit weniger Glycerin, so löst sich beim Erwärmen nicht alles auf, die Lösung wird nicht vollkommen klar, und der Rückstand, welcher bleibt, enthält mehr Blei, als die später anzugebende Zusammensetzung erfordert. Die Ausscheidung aus dem Filtrate stimmt aber in Eigenschaften und Zusammensetzung überein mit dem reinen Plumbonitratoglycerid, bereits bei Anwendung von 14 Grm. Glycerin, entsprechend 2 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Bleinitrat; der Bleigehalt einer solchen Probe betrug 73,5 %, denn:

0,6694 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,7206 Grm. $PbSO_4$.

Steigert man die Glycerinmenge über 30 Grm. hinaus, z. B. bis 60 Grm., so entsteht doch immer wieder dieselbe Substanz, ein Beweis, dass letztere nicht als zufällig entstandenes Gemenge eines basischen Bleinitrates mit einem Bleiglyceride betrachtet werden kann.

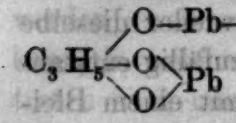
Wie bereits früher erwähnt, wurde dieselbe Verbindung erhalten durch Auflösen von Bleioxyd in Bleinitratlösung, welche Glycerin enthält; jedoch sind auch wieder ganz bestimmte Verhältnisse maassgebend. Sicher entsteht die Verbindung, wenn man 10 Grm. Bleinitrat, mit 20 Grm. Glycerin versetzt, in 200 Ccm. Wasser löst und unter Kochen 15 Grm. Bleioxyd einträgt, die sich fast vollständig und rasch lösen. Filtrirt man nun ab und lässt erkalten, so bildet sich in harten Krusten das Plumbonitratoglycerid, wie nach der ersten Methode.

Bei einem anderen Versuche wurden statt 20 Grm. Glycerin 30 Grm. angewendet. Der Erfolg war derselbe; die entstandenen Verbindungen stimmen in beiden Fällen vollkommen überein.

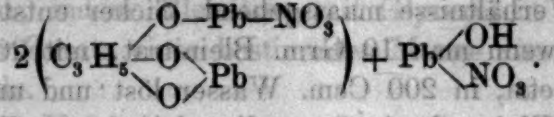
Besonders auffällig verhielt sich die Verbindung beim Erwärmen; in einem kleinen Tiegelchen erhitzt, erfolgte ein ziemlich heftiges Verpuffen. Die Bleibestimmung konnte in Folge dessen auch nicht wie in allen anderen Fällen durchgeführt werden, durch Bestimmung von Bleioxyd und Blei beim Verbrennen, sondern musste durch vorsichtiges Verdampfen mit verdünnter Schwefelsäure geschehen. In der Substanz waren ausserdem zu bestimmen: Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; letzteres Element war in Form des Radicals der Salpetersäure vorhanden. Die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach der von Tiemann vereinfachten Schulze'schen Methode mit Eisenchlorürlösung und Aufsammeln des gebildeten Stickoxyds. Bei der Elementaranalyse war es erforderlich, die Substanz mit viel Kupferoxyd in einem langen Kupferschiffchen zu mischen, um die nachtheiligen Folgen des Verpuffens der Substanz zu vermeiden.

Die aus den ersten Bestimmungen abgeleiteten Werthe,

insbesondere Blei- und Stickstoffgehalt, führten zur Ansicht, dass die Zusammensetzung der Verbindung der Formel



entspreche; bald stellte sich aber heraus, dass die Zusammensetzung eine complicirtere sei, einer Formel entsprechend, für welche übrigens die Procentzahlen wenig von ersterer Formel differiren. Als definitive Formel wurde der Ausdruck gefunden:



Es verlangt:

	Erstere Formel $C_3H_5Pb_2NO_6$,	letztere $C_6H_{11}Pb_5N_3O_{16}$.
C	6,37 %	5,08 %
H	0,88 „	0,77 „
N	2,47 „	2,96 „
Pb	73,27 „	73,09 „

Um deshalb möglichst sicher zu gehen bei der Feststellung der Formel des als Plumbonitratoglycerid bezeichneten Körpers, wurde derselbe zu wiederholten Malen unter Variation der Glycerinmengen dargestellt und zu jeder Analyse Substanz von einer anderen Darstellungsoperation genommen. Zu entscheiden, ob nicht bei der Darstellung der Verbindung das Erwärmen von Einfluss sei, wurde die Bereitung der Substanz auch ohne Erhitzen der Flüssigkeiten vorgenommen, wobei die Verbindung sich gleich ausschied und nach einiger Zeit der Niederschlag bedeutend dichter wurde, aber genau so zusammengesetzt sich erwies, wie in allen anderen Fällen. Die Reinigung der Substanz geschah durch Waschen mit einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, Abpressen des Niederschlages nach mehrmaligem Waschen, neuerliches Vertheilen in der zum Waschen dienenden Flüssigkeit, nochmaliges Waschen auf dem Filter, worauf wieder abgepresst wurde, so dass das Reinigen der Substanz mit möglichst wenig Flüssigkeit geschehen konnte. Getrocknet wurde die Substanz bei einer Temperatur von 100°—110°.

Verbrennungen:

I. 0,3476 Grm. gaben 0,0630 Grm. CO_2 und 0,0346 Grm. H_2O, entsprechend 4,94 % C und 1,08 % H.

II. 0,3478 Grm. gaben 0,0631 Grm. CO_2 und 0,0314 Grm. H_2O, entsprechend 4,95 % C und 1,00 % H.

III. 0,2982 Grm. gaben 0,0549 Grm. CO_2 und 0,0294 Grm. H_2O, entsprechend 5,02 % C und 1,09 % H.

IV. 0,3668 Grm. gaben 0,0702 Grm. CO_2 und 0,0358 Grm. H_2O, entsprechend 5,22 % C und 1,08 % H.

V. 0,3440 Grm. gaben 0,0643 Grm. CO_2 und 0,0307 Grm. H_2O, entsprechend 5,09 % C und 0,99 % H.

VI. 0,3793 Grm. gaben 0,0704 Grm. CO_2 und 0,0339 Grm. H_2O, entsprechend 5,06 % C und 0,99 % H.

Bestimmungen des (als NO_2 vorhandenen) Stickstoffs:

I. 0,3998 Grm. gaben 18,7 Ccm. NO bei 14° und 748,2 Mm. Druck, entsprechend 2,70 % N.

II. 0,4554 Grm. gaben 22,4 Ccm. NO bei 15° und 748,2 Mm. Druck, entsprechend 2,82 % N.

III. 0,4276 Grm. gaben 20,4 Ccm. NO bei 16° und 748,2 Mm. Druck, entsprechend 2,73 % N.

IV. 0,3601 Grm. gaben 18,0 Ccm. NO bei 19° und 741,9 Mm. Druck, entsprechend 2,78 % N.

V. 0,5779 Grm. gaben 28,8 Ccm. NO bei 19° und 740,7 Mm. Druck, entsprechend 2,78 % N.

VI. 0,4544 Grm. gaben 21,9 Ccm. NO bei 19° und 741,8 Mm. Druck, entsprechend 2,69 % N.

Bestimmungen des Bleigehaltes:

I.	0,5551	Grm.	gaben	0,5949	Grm.	$PbSO_4$,	entspr.	73,21 % Pb.
II.	0,5221	„	„	0,5600	„	„	„	73,26 „ „
III.	0,5010	„	„	0,5376	„	„	„	73,29 „ „
IV.	0,5112	„	„	0,5500	„	„	„	73,35 „ „
V.	0,5632	„	„	0,6069	„	„	„	73,61 „ „
VI.	0,6694	„	„	0,7206	„	„	„	73,54 „ „

Aus diesen Daten ergaben sich Mittelwerthe, die sich besser der zweiten der angedeuteten Formeln anschliessen.

Berechnet für $C_6H_{11}Pb_3N_3O_{16}$.		Gefunden.
C	5,08	5,04 %
H	0,77	1,04 „
N	2,96	2,75 „
Pb	73,09	73,37 „

In Bezug auf die zweite der oben angeführten Darstellungsmethoden sei nur noch erwähnt, dass eine gewisse Vergrösserung der Menge des Bleinitrats zur Folge hat, dass sich kein Glycerid mehr bildet. Nimmt man nämlich statt 10 Grm. Bleinitrat 20 Grm. dieses Salzes mit 15 Grm. Bleioxyd und 20 Grm. Glycerin, so entsteht im Filtrate von der kochenden Flüssigkeit eine Krystallisation, die im Aussehen an das Halbbleinitrat erinnert, und welche sich als frei von organischer Substanz erwies. 0,3093 Grm. gaben dann 26,6 Ccm. NO bei 22° und 745,3 Mm. Druck, was einem Gehalte von 18,36 % N_2O_5 entspricht, das Halbbleinitrat enthält nach den Untersuchungen von Löwe[1]) 18,88 % an N_2O_5.

Da sich beim Vermischen von basisch-essigsaurem Blei mit Lösungen von Kaliumsalpeter, wie gleichfalls Löwe zeigte, auch basische Bleinitrate bilden, wurde endlich versucht, ob nicht, wenn diese Einwirkung bei Gegenwart von Glycerin erfolgt, auch das Plumbonitratoglycerid entstehe. Es wurden zu diesem Zwecke 25 Grm. Bleizucker mit 20 Grm. Bleioxyd auf Bleiessig verarbeitet, 30 Grm. Glycerin hinzugefügt und in die Flüssigkeit 13,3 Grm. Kaliumnitrat (äquivalent dem Bleizucker) in wässriger Lösung eingetragen. Erst bei längerem Stehen bildeten sich dünne harte Krusten eines beim Erhitzen verpuffenden Glycerides. Eine Bleibestimmung ergab 75,1 % Blei, was darauf hindeutet, dass offenbar dasselbe Glycerid vorliegt, wie bei den früher beschriebenen Versuchen. Der höhere Bleigehalt erklärt sich durch Verunreinigung mit Halbbleinitrat. Später scheiden sich nämlich deutlich neben den kugeligen Aggregaten des Glycerids Krystalle vom Aussehen des Halbbleinitrates aus. Es enthält eben eine wie oben bereitete Bleiessiglösung neben dem zweifach-basisch essigsauren Blei, auch das einfach-basische Salz. Um die Substanz auf diese Art ganz rein zu erhalten, müsste zuerst zweifach-basisch essigsaures Blei rein dargestellt werden.

Von grossem Interesse ist die Zersetzung, welche das Plumbonitratoglycerid beim Kochen mit grösseren Mengen

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 358.

Wassers erleidet. Es findet dabei ein fast vollständiges Auflösen statt und nur geringe Mengen flockiger Substanzen bleiben trübend in der Flüssigkeit zurück. Beim Abkühlen des Filtrates scheiden sich schöne Krystallisationen aus, welche Prismenform zeigen und in reichlicher Menge auftreten. Aus heissem Wasser lässt sich diese Verbindung umkrystallisiren und noch weiter reinigen. Sie enthält kein Glycerin mehr, und mit wiederholt dargestellten Substanzen wurden folgende analytische Resultate erhalten, zu welchen bemerkt sei, dass die Salpetersäure stets als Stickoxyd mit Eisenchlorür direct bestimmt wurde.

I. 0,2985 Grm. gaben 15,7 Ccm. NO bei 14° und 740,7 Mm. Druck, entsprechend 11,95 % N_2O_5.

II. 0,5756 Grm. gaben 31,0 Ccm. NO bei 21° und 742,5 Mm. Druck, entsprechend 11,52 % N_2O_5.

III. 0,3928 Grm. gaben 18,8 Ccm. NO bei 22° und 745,3 Mm. Druck, entsprechend 11,72 % N_2O_5.

IV. 0,3506 Grm. gaben 20,0 Ccm. NO bei 22° und 743 Mm. Druck, entsprechend 12,14 % N_2O_5.

V. 0,3705 Grm. gaben 21,4 Ccm. NO bei 24° und 738,6 Mm. Druck, entsprechend 12,09 % N_2O_5.

Substanz II war dreimal umkrystallisirt worden, die beiden letzten Substanzen je einmal.

I.	0,5416	Grm.	gaben	0,4587	Grm.	PbO,	entspr.	84,69 %	Pb.
II.	0,6053	„	„	0,5140	„	„	„	84,91 „	„
III.	0,5511	„	„	0,4682	„	„	„	84,95 „	„
IV.	0,5174	„	„	0,4380	„	„	„	84,65 „	„
V.	0,5025	„	„	0,4246	„	„	„	84,49 „	„

Die Substanz III stammt aus Plumbonitratoglycerid, welches nach der zweiten Methode bereitet wurde.

Der Wassergehalt der Verbindung wurde nach zwei Methoden ermittelt: erstens durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 170° bis zur Gewichtsconstanz, und zweitens direct in einem Verbrennungsrohre, welches mit einer langen Schicht reducirter Kupferdrehspähne beschickt war.

3,5972 Grm., über H_2SO_4 getrocknet, verloren, auf 170° erhitzt, allmählich 0,0968 Grm. an Gewicht; dies entspricht 2,69 % H_2O.

3,1535 Grm. desgleichen gaben im Chlorcalciumrohre 0,0896 Grm. oder 2,84 % Wasser.

Im Zusammenhange mit dem Verhältnisse von Pb zu NO_3 in der Muttersubstanz dieses basischen Bleinitrates entspricht diesen Analysen am besten die Formel $Pb_5N_3H_5O_{15}$, also die eines Pentaplumbotrinitrates. Diese Formel führt zu nachstehender procentischer Zusammensetzung:

PbO	84,34 %
N_2O_5	12,25 „
H_2O	3,43 „

Wegen des Bleigehaltes und der äusseren Eigenschaften des hier entstandenen basischen Bleinitrates wirft sich nun die Frage auf, ob dasselbe nicht doch mit dem von Löwe[1]) beschriebenen Drittelbleinitrate identisch sei. Dieses Salz krystallisirt mit wechselndem Wassergehalte, entsprechend den zwei Formeln $6PbO, 2N_2O_5 + H_2O$ und $6PbO, 2N_2O_5 + 2H_2O$; die Zusammensetzung ist demnach:

I.		II.	
6 PbO	85,11 %	6 PbO	84,15 %
$2N_2O_5$	13,74 „	$2N_2O_5$	13,59 „
H_2O	1,15 „	$2H_2O$	2,26 „

Bei der Untersuchung dieser Substanzen wurde das Wasser aus dem Gewichtsverluste bei anhaltendem Erhitzen auf 150°—160° abgeleitet, das Bleioxyd als Glührückstand bestimmt und die sich noch ergebende Differenz als Salpetersäureanhydrid gerechnet. Nach Löwe's Vorgang konnte ich, wegen Mangels an Zeit, die zwei eben bezeichneten Salze nicht mehr darstellen, betreffs welcher es wünschenswerth wäre, directe Bestimmungen des Salpetersäureanhydrids zu besitzen; ich will aber hier noch das eine anführen, dass ich ein basisches Bleinitrat von derselben Zusammensetzung, wie das aus dem Plumbonitratoglycerid gebildete, erhielt, indem ich Bleinitrat in wässriger Lösung unter Erwärmen mit $^2/_3$ jener Ammoniakmenge versetzte, welche erforderlich wäre, um alle Salpetersäure zu binden.

15 Grm. Bleinitrat, in 200 Ccm. Wasser gelöst, wurden in dieser Weise mit 36 Ccm. Ammoniakflüssigkeit versetzt, welche 1,026 Grm. NH_3 enthielten. Beim Erhitzen löst sich

[1]) Dies. Journ. 98, 387.

fast Alles und giebt im Filtrate von dem geringen Rückstande beim Erkalten schöne Krystallisationen, übereinstimmend mit den früher bestimmten. Eine derart erhaltene Substanz wurde dreimal umkrystallisirt und hatte dann folgende Zusammensetzung:

I. 0,4246 Grm. gaben 23,3 Ccm. NO bei 24° u. 741,6 Mm. Druck, entsprechend 11,54 % N_2O_5.

II. 0,5721 Grm. gaben 30,6 Ccm. NO bei 19° und 742,5 Mm. Druck, entsprechend 11,55 % N_2O_5.

Der Bleigehalt wurde gefunden:

I. 0,5935 Grm. gaben 0,5040 Grm. PbO, entspr. 84,91 % PbO.
II. 0,6092 „ „ 0,5195 „ „ „ 85,27 „ „

Der Wassergehalt wurde direct bestimmt und es gaben 2,2961 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,0636 Grm. oder 2,77% Wasser.

Es weisen also diese Daten auf Uebereinstimmung mit jenem basischen Bleinitrate hin, welches aus dem Plumbonitratoglyceride entsteht, und zeigen, dass es auch nicht als Drittelbleinitrat, sondern als Pentaplumbotrinitrat aufzufassen ist.

Betreffs der Beständigkeit dieser Verbindung sei übrigene bemerkt, dass wenn man sie mit destillirtem Wasser zusammenbringt, dieses auch nach dreimaligem Umkrystallisiren des Salzes sich trübt und das Salz sich nicht ganz vollständig auflöst.

Nimmt man 15 Grm. Bleinitrat, 200 Ccm. Wasser und 0,77 Grm. NH_3, welche in dem hier zu beschreibenden Falle in 27 Ccm. des Ammoniakwassers enthalten waren, zu einem Versuche, dem früheren analog, so findet beim Erwärmen auch fast vollständige Lösung statt, und aus dem klaren Filtrate dieser Flüssigkeit scheiden sich Krystallisationen aus, die aber bei den gegebenen Verhältnissen dem Halbbleinitrate angehören, was aus dem Verhalten beim Erhitzen hervorgeht, wobei die Substanz vor der Zersetzung mehr oder weniger schmilzt, sowie noch sicherer aus dem Gehalte an Blei.

0,5696 Grm., über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,4460 Grm. PbO, entsprechend 78,31 % Bleioxyd; das Halbbleinitrat verlangt 77,97 %.

Zum Schlusse komme ich nochmals auf das eingangs beschriebene Verhalten des Glycerins beim Erwärmen mit überschüssigem Bleioxyd zurück. Die hier gemachten Wahrnehmungen können, wie es scheint, auch in anderer Beziehung wichtig werden. Vollzieht sich der besprochene Process vollkommen glatt, so könnte er die Grundlage zu einer quantitativen Bestimmung des Glycerins bilden. Wenn ich auch heute noch nicht in der Lage bin, mit einer bereits ausgebildeten Methode der Gewichtsbestimmung des Glycerins hervorzutreten, so berechtigen doch meine bisherigen Versuche, zu erwarten, dass die noch bestehenden Schwierigkeiten zu beseitigen sein werden. Es wurden nämlich mit concentrirtem Glycerin, sowie mit Glycerinen, welche mit verschiedenen Wassermengen verdünnt waren, zahlreiche Versuche ausgeführt, die ziemlich zutreffende Resultate lieferten, und die wenigstens so weit übereinstimmen, dass die früher betonte Ansicht, nach welcher bei der Erhärtung des Glycerinkittes keine anderen Glyceride als das Monoplumboglycerid auftreten, als bewiesen betrachtet werden kann.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass in einer Porzellanschale 50—60 Grm. Bleioxyd, aus Bleiweiss bereitet, bei 130°—150° getrocknet und dann das zu untersuchende Glycerin in Mengen von 2—3 Grm., nach der Wägung der Porzellanschale mit dem Bleioxyde, genau hinzugewogen wurde. Hierauf wurde mit einem Achatpistill sorgfältig gemischt, das Pistill so vollständig als möglich abgeputzt und die Schale sammt ihrem Inhalte etwa 6 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure aufgestellt. Nach dieser Zeit wurde in einem Trockenschranke erhitzt und zwar 1 Stunde auf 100° und zwei folgende auf 120°—130°; hierauf wurde gewogen. Wurde dann wieder erhitzt, so ergaben sich nur geringe Gewichtsschwankungen, welche, da mit 2—3 Grm. gearbeitet wurde, wenig am Resultate ändern. Zieht man nun von den nach dem Abkühlen ermittelten Gewichte das Gewicht der Schale mit dem Bleioxyde ab, so giebt die Differenz mit 1,3429 $\left(= \frac{C_3H_8O_3}{C_3H_6O_2} = \frac{92}{84}\right)$ multiplicirt, die Menge des im untersuchten Glycerin enthaltenen

reinen Glycerins. Zur Vereinfachung der Mittheilung einer Reihe in dieser Weise durchgeführter Versuche soll für jeden einzelnen Versuch die Gewichtszunahme angegeben werden, welche das Bleioxyd erfuhr durch die Verbindung mit dem Glycerinreste $C_3 H_6 O_2$.

Gewogene Menge des zu untersuchenden Glycerins.	Gewichtszunahme des Bleioxyds.	Gefundene Menge d. Glycerins in %.	Theoretischer Procentgehalt an reinem Glycerin.	Differenz in %.
2,3665 Grm.	1,4542	76,39	76,96	— 0,57
2,3738 „	1,4457	75,72	76,96	— 1,24
2,3936 „	1,0877	56,49	55,76	+ 0,73
2,1626 „	0,5368	30,85	30,68	+ 0,17
2,1433 „	0,5411	31,38	30,68	+ 0,70
2,7237 „	0,5271	24,06	23,73	+ 0,33
2,3174 „	0,4394	23,56	23,73	— 0,17
2,4010 „	0,3865	20,01	19,79	+ 0,22
2,5983 „	0,8233	39,39	38,93	+ 0,54
2,0770 „	0,3369	20,16	19,97	+ 0,19
4,9228 „	1,9146	48,35	47,29	+ 1,06
3,7679 „	0,3080	10,16	9,58	+ 0,58

Auf diese Daten mich vorläufig beschränkend, will ich nur noch erwähnen, dass das Mittel aus der Summe aller Differenzen aus mehr als 30 Versuchen etwa 0,7 % betrug; die äussersten Differenzen von den theoretischen Procentgehalten erreichten 1,5 %. Nach alledem steht zu hoffen, dass das hier angegebene Verfahren der Bestimmung des Glycerins zu Grunde gelegt werden könne, wenn gewisse Versuchsfehler durch Verbesserung der oben angedeuteten Operationen ausgeschlossen werden. Vor Allem wird es sich darum handeln, das Erhitzen in vollkommen kohlensäurefreier Luft vorzunehmen, das Bleioxyd möglichst frei von Mennige zu erhalten, und zum Theil scheint das Auftreten der noch bedeutenden Differenzen in obigen Bestimmungen seine Ursache darin zu haben, dass die Herstellung der zur Untersuchung benutzten Gemische des Glycerins mit Wasser auf der Dichtenbestimmung des „reinen“ Glycerins fusste, die nach der Tabelle von Champion und Pellet auf einen

Procentgehalt von 98,5 % schliessen liess. Die Unsicherheit der genauen Bestimmung des Wassergehaltes im Glycerin nach dieser Methode wurde aber erst neuerdings durch W. Lenz hervorgehoben und diesem wichtigen Umstande in seiner interessanten Arbeit über Gehaltsbestimmung des Glycerins entsprechend Rechnung getragen.

Durch diese vorläufige Mittheilung wollte ich hauptsächlich erzielen, mir das weitere Studium der hier angedeuteten Methode zu sichern.

Ueber Phosphorwolframsäure;

von

Max Sprenger.[1])

In den „Ber. der chem. Gesellsch. zu Berlin", Jahrgang 5, S. 801 finden sich die ersten Angaben über Phosphorwolframsäuren.

Scheibler entdeckte zwei verschiedene Phosphorwolframsäuren, deren Zusammensetzung er durch die Formeln:

$$H_{15}PW_{11}O_{43} + 18H_2O \text{ und}$$
$$H_{11}PW_{10}O_{38} + 8H_2O$$

ausdrückte, jedoch unter Vorbehalt.

Von diesen Säuren krystallisirt die erstere nach Scheibler in leicht verwitternden, prachtvoll diamantglänzenden Octaëdern, die letztere scheinbar in Würfeln.

Weiter veröffentlichte W. Gibbs unter dem 15. Juni 1877 in den „Ber. d. chem. Gesellsch. zu Berlin", Jahrgang 10, S. 1385 einen Artikel über complexe anorganische Säuren, darunter auch über Phosphorwolframsäure.

Gibbs hatte nur eine Phosphorwolframsäure untersucht,

[1]) Vom Verf. eingesandter Auszug aus seiner Inaugural-Dissertation.

welcher nach seinen Untersuchungen, die allerdings nicht systematisch durchgeführt sind, die Formel:

$$20\,WO_3, P_2O_5, 8\,H_2O + x\,aq$$

zukommt.

Sowohl Scheibler als auch Gibbs gehen bei ihren Untersuchungen von den Natriumsalzen der Säuren aus. Ueber den Gang der Analyse und über die Trennung von Phosphorsäure und Wolframsäure, die besondere Schwierigkeiten bietet, findet sich nichts angegeben.

Mir war es wichtig, bei meinen Untersuchungen nicht von den Salzen, sondern von der Säure selbst auszugehen.

Die zur Untersuchung verwendete Säure wurde auf folgende Weise dargestellt:

Aus der Lösung des ziemlich schwer löslichen, wiederholt umkrystallisirten und auf seine Reinheit untersuchten Ammoniumwolframiats wurde mittelst einer filtrirten Lösung von Bariumhydroxyd das unlösliche Bariumwolframiat gefällt. Die Lösung des Bariumhydroxyds wurde in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln in die in einem grossen Rundkolben befindliche Lösung des Ammoniumwolframiats eingetragen.

Nachdem das Bariumwolframiat sich gesetzt, wurde die überstehende Flüssigkeit abgehebert, und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis die Nessler'sche Lösung die Abwesenheit von Ammoniak nachwies.

Zur Bereitung des Bariumwolframiats wurde das Ammonium-, nicht das Natriumwolframiat verwendet, weil sich das Ammoniak viel leichter und vollständiger auswaschen lässt, als die Alkalien.

Zu dem rein ausgewaschenen, in wenig Wasser suspendirten Bariumwolframiat wurde verdünnte Phosphorsäure gesetzt — in einer Menge, die vollkommen ausreichend wä[illegible] wenn man von der Phosphorwolframsäure eine der Phosphormolybdänsäure analoge Zusammensetzung voraussetzte, — und dann der Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzt und mit einem kleinen Ueberschuss derselben längere Zeit erwärmt.

Durch abwechselndes, tropfenweises Zusetzen von Ba-

rytwasser und Schwefelsäure lässt sich der Ueberschuss an letzterer auf ein Minimum reduciren.

Ein Ueberschuss an Baryt ist zu vermeiden, weil das Bariumsalz der Säure in Wasser leicht löslich ist und somit in Lösung bleiben würde.

Um die Lösung der Phosphorwolframsäure zu concentriren, wurde sie unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft. Setzt man keine Salpetersäure zu, so färbt sich die Lösung durch theilweise Reduction blaugrau.

Wird die Lösung über eine gewisse Concentration hinaus eingedampft, so zersetzt sich die Säure beim Erkalten unter Abscheidung weisser, schleimiger Wolframsäure, $H_2WO_4 + H_2O$. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde die Lösung schliesslich im Vacuum eingeengt.

Die Säure krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, grossen, diamantglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen und an der Luft schnell verwitternden Krystallen, die dem regulären System angehören. Meist sind es Octaëder. Diese so erzeugten Krystalle enthielten noch etwas Salpetersäure und wurden, nachdem sie einzeln durch schnelles Abspülen in reinem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit waren, noch einmal umkrystallisirt.

Um die umkrystallisirte Säure von Mutterlauge zu reinigen und sie zu trocknen, wurden die Krystalle möglichst schnell in ein starkes, am unteren Ende in $^1/_4$ seiner Länge kurz ausgezogenes Glasrohr gebracht, welches an einer ca. 2 M. langen Schnur befestigt war, und durch horizontales Schwenken des Rohres abgeschleudert. Man erhält so vollkommen trockne Krystalle.

Wie die Analysen von Krystallen verschiedener Grösse nachwiesen, schliessen grosse Krystalle immer etwas Mutterlauge ein; es ist daher nothwendig, zur Analyse kleine, durch gestörte Krystallisation erhaltene Krystalle zu verwenden.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden sorgfältig getrocknete Krystalle schnell in eine gewogene, gut verkorkte

Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und gewogen. Das Kugelrohr wurde vor dem Wägen, da wo man es anfasst, mit einem feuchten Tuche sorgfältig abgeputzt und ca. 30 Min. in die Waage gelegt.

Das Kugelrohr wurde darauf in einem Luftbade allmählich erhitzt, während des Erwärmens getrocknete Luft übergeleitet und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Zuletzt wurde das Rohr, da die letzten Spuren Wasser sehr festgebunden sind, bis zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Die Trennung von Phosphorsäure und Wolframsäure bietet grosse Schwierigkeiten.

Fällt man aus der stark mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure die Phosphorsäure mittelst Magnesiasalz als Magnesiumammoniumphosphat, so geht immer Wolframtrioxyd in den Niederschlag hinein.

In diesem Falle, wo auf $1\,P_2O_5 : 24\,WO_3$ und $61\,H_2O$ kommen, wo die Atomgewichte der Componenten der Säure soweit auseinander liegen ($P_2O_5 : 24\,WO_3 : 61\,H_2O = 142 : 5568 : 1098$), ist es aber nothwendig, die Phosphorsäure bis auf die Tausendstel genau zu bestimmen.

Auch wenn man den Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat durch wiederholtes Fällen ganz rein von Wolframtrioxyd hat, bekommt man kein für die Aufstellung einer Formel hinreichend genaues Resultat.

Als Beleg dafür mögen die beiden folgenden Analysen dienen:

I.

4,2834 Grm. Säure gaben:
0,7067 Grm. H_2O,
0,1210 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0774 Grm. P_2O_5,
3,4859 Grm. WO_3.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

16,50 %	H_2O
1,80 „	P_2O_5
81,38 „	WO_3
99,69	

Es verhalten sich also:

P_2O_5	:	WO_3	:	H_2O
$\frac{77,4}{142}$	:	$\frac{3485,9}{232}$	:	$\frac{706,7}{18}$
0,545	:	15,025	:	39,26
1	:	27,5	:	72,0

P_2O_5, 27,5 WO_3, 72 H_2O.

II.

4,1976 Grm. Säure gaben:

0,6936 Grm. H_2O,
0,1247 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0798 Grm. P_2O_5,
3,4181 Grm. WO_3.

16,52 % H_2O
1,90 „ P_2O_5
81,43 „ WO_3
99,85

Es verhalten sich demnach:

P_2O_5	:	WO_3	:	H_2O
$\frac{79,8}{142}$	:	$\frac{3418,1}{232}$	:	$\frac{693,6}{18}$
0,562	:	14,733	:	38,53
1	:	26,2	:	68,5

P_2O_5. 26 WO_3, 68,5 H_2O.

I.	II.
16,50 % H_2O	16,52 % H_2O
1,80 „ P_2O_5	1,90 „ P_2O_5
81,38 „ WO_3	81,43 „ WO_3

P_2O_5 27,5 WO_3 72 H_2O : P_2O_5 26 WO_3 68,5 H_2O.

Obgleich die gefundenen Procentzahlen in beiden Analysen nahezu übereinstimmen, so ergeben sich doch zwei ganz verschiedene Formeln.

Von den Bestimmungen differiren die des Phosphorpentoxyds am meisten, um $^1/_{10}$ %, die des Wassers um $^2/_{100}$ und die des Wolframtrioxyds um $^5/_{100}$ %. Der Fehler liegt also hauptsächlich an der zu ungenauen Bestimmung der Phosphorsäure. Auch weitere Analysen ergaben trotz sorgfältigen Arbeitens Differenzen für die Phosphorsäure, wie sie für die Aufstellung einer Formel der Säure nicht statthaft sind.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure musste also eine

genauere Methode gewählt werden. Sehr gute Resultate liefert die von Prof. Finkener (Ber. d. chem. Ges. zu Berlin, Jahrg. 1878, S. 1638) angegebene Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänsäurelösung.

Finkener fällt die Phosphorsäure als Phosphorammoniummolybdat und wägt diesen Niederschlag, der, auf die von ihm angegebene Weise behandelt, nur 3,794 % P_2O_5 enthält.

Das Magnesiumpyrophosphat enthält 63,96 % P_2O_5. Man wägt bei diesem für je 1 Mgrm. P_2O_5 nur 1,6 Mgrm. $Mg_2P_2O_7$, während man beim Phosphorammoniummolybdat für je 1 Mgrm. P_2O_5 26,4 Mgrm. wägt; es kommt mithin bei letzterem der Wägungsfehler nicht so in Betracht, wie bei ersterem.

Um bei der Phosphorwolframsäure die Phosphorsäure mittelst Molybdänsäurelösung zu fällen, muss man die Wolframsäure vorher abscheiden, weil Phosphorwolframsäure mit Ammoniak und Ammoniaksalzen, also auch mit dem Ammoniumnitrat der Molybdänsäurelösung einen ähnlichen schwer löslichen Niederschlag giebt, wie Phosphormolybdänsäure.

Da sich nun die Phosphorwolframsäure durch Säuren nicht zersetzen lässt, in die Fällung der Wolframsäure durch Mercurionitrat aber die Phosphorsäure mit eingeht, so musste erst nach einer Methode gesucht werden, welche Wolframsäure von Phosphorsäure quantitativ trennt.

Nach mannigfachen, vergeblichen Versuchen, das Wolfram als Sulfid abzuscheiden, wie dies beim Molybdän geht, gelang es, dasselbe durch Gerbsäure aus seinen Lösungen zu fällen.

Man kann sich den Vorgang, welcher die Fällung der Wolframsäure bewerkstelligt, folgendermaassen erklären:

Gerbsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren in Gallussäure.

$$C_6H_2(OH)_3COOC_6H_2(OH)_2COOH + H_2O = 2\,C_6H_2(OH)_3COOH$$

= Gallussäure.

Die Salze der Gallussäure oxydiren sich leicht, wirken also reducirend.

Die Wolframsäure wird durch Gallussäure zu einer niederen Oxydationsstufe reducirt, und diese giebt mit überschüssiger Gallussäure einen braunen Niederschlag. Analysirt habe ich diesen nicht.

Setzt man zur Lösung eines Wolframiats in Wasser gelöste Gerbsäure und säuert mit Salzsäure an, so fällt ein brauner bis braunschwarzer Niederschlag. Derselbe ist sehr voluminös, ballt sich aber beim Kochen gut zusammen. Er muss mit angesäuertem Wasser ausgewaschen werden, da das Filtrat beim Waschen mit reinem Wasser sich trübt. Er ist in Ammoniakflüssigkeit und in überschüssiger Gerbsäure löslich. Chlorammonium befördert seine Abscheidung. — Alkalien lassen sich schwer auswaschen.

Wendet man beim Fällen keinen zu grossen Ueberschuss von Gerbsäure an und setzt hinreichend Chlorammonium hinzu, so ist nach dem Fällen und Filtriren in dem sauren Filtrat durch Zink kein Wolfram mehr nachzuweisen. Bei Anwesenheit der kleinsten Menge Wolfram ruft Zink sofort eine Bläuung hervor.

Die Analyse der Phosphorwolframsäure wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu der in Wasser gelösten Säure wurde in heissem Wasser gelöste Gerbsäure gesetzt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, darauf mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, gekocht und mit Ammoniak neutralisirt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag filtrirt und mit stark salzsaurem Wasser ausgewaschen, aber erst nachdem das Filtrat vom Niederschlag möglichst abgetropft war.

Setzt man einen grossen Ueberschuss von Gerbsäure zu und neutralisirt nicht gut, so bleibt etwas Wolframsäure in Lösung. Diese scheidet sich aber beim Eindampfen des Filtrats wieder ab.

Der braune Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Porcellantiegel über dem Bunsen'schen Brenner geglüht. Es resultirte schön gelbes Wolframtrioxyd. Bei Gegenwart von Alkalien nimmt das Trioxyd eine grüne Farbe an.

Auch beim Glühen im Platintiegel, der in höherer Tem-

peratur durchlässig für Gase ist, wird etwas Wolframtrioxyd reducirt.

Das Filtrat vom Wolframtrioxyd wurde concentrirt und durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure die organischen Verbindungen in demselben oxydirt.

Da auf diese Weise verhältnissmässig viel Ammoniaksalze in das Filtrat gekommen waren, so wurde die Phosphorsäure nach Zusatz von phosphorsäurefreiem Eisenchlorid nach dem Neutralisiren durch Kochen mit Ammoniumacetat als Ferriphosphat gefällt, dieses wieder gelöst und zur Trockne eingedampft.

Der Rückstand wurde mit 4—5 Ccm. starker Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) aufgenommen und mit so viel Wasser, als zum Lösen der Salze nothwendig war, Molybdänsäurelösung, wie sie in der „Analytischen Chemie von Rose“ Bd. II vorgeschrieben, zugesetzt und mit festem Ammoniumnitrat gesättigt.

Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde das Phosphorammoniummolybdat abfiltrirt, mit einer 20procentigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen und, um den Niederschlag ganz rein zu erhalten, in Ammoniakflüssigkeit gelöst und durch Ansäuern mit Salpetersäure nochmals gefällt. Der Lösung wurde wieder Ammoniumnitrat, sowie etwas überschüssige Molybdänsäure zugesetzt. Die Phosphorsäure fällt nur dann vollständig aus, wenn Molybdänsäurelösung im Ueberschuss vorhanden ist. Nach abermaligem Stehen wurde wieder abfiltrirt und ausgewaschen, bis Ferrocyankalium die Abwesenheit von Molybdänsäure im Waschwasser nachwies.

Das Phosphorammoniummolybdat wurde darauf in einen geräumigen, mit Deckel gewogenen Tiegel gespritzt, der am Filter haftende Rest in der kleinsten Menge Ammoniak gelöst, besonders aufgefangen, durch Ansäuern mit Salpetersäure wieder gefällt, ebenfalls in den Tiegel gespritzt und auf dem Wasserbade abgedampft. Der Tiegel wurde dann in der von Prof. Finkener angegebenen Weise auf einer durch drei Drahtnetze gekühlten Flamme vorsichtig erhitzt, bis das Ammoniumnitrat verflüchtigt war. Das Ammonium-

nitrat schmilzt, wenn man es zu stark und schnell erhitzt, wirft Blasen, und es tritt dann sehr leicht ein Verlust durch Verspritzen ein.

Der Niederschlag wurde, nachdem er ca. 30 Min. im Schwefelsäure-Exsiccator gestanden hatte, schnell gewogen. Er ist sehr hygroskopisch und muss im bedeckten Tiegel gewogen werden.

Um diese Methode der Trennung von Wolframsäure und Phosphorsäure auf ihre Brauchbarkeit für quantitative Bestimmungen zu prüfen, wurden ca. 0,5 Grm. reines Wolframtrioxyd in Ammoniak gelöst, 0,2477 Grm. reines, trocknes Phosphorsalz, $NH_4NaHPO_4 + 4\,H_2O$, 84,1 Mgrm. P_2O_5 enthaltend, zugesetzt und analysirt.

Der Niederschlag von Phosphorammoniummolybdat wog 2,2120 Grm., enthielt also 83,92 Mgrm. P_2O_5.

I.

Zur Analyse wurden grosse Krystalle verwendet.

6,2340 Grm. Säure ergaben 1,0255 Grm. = 16,45 % H_2O.

Der Rückstand wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, auf 500 Ccm. aufgefüllt und davon je 50 Ccm. mittelst einer auf den Messkolben eingestellten Pipette zur Bestimmung des Wolframtrioxyds und des Phosphorpentoxyds genommen.

Es ergaben je 50 Ccm. oder 0,6234 Grm.

a) 0,3429 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01301 Grm. = 2,087 % P_2O_5
0,5065 „ = 81,25 „ WO_3.

b) 0,3424 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01299 Grm. = 2,084 % P_2O_5
0,5043 „ = 80,89 „ WO_3.

c) 0,3439 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01305 Grm. = 2,094 % P_2O_5
0,5062 „ = 81,19 „ WO_3.

d) 0,3429 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01301 Grm. = 2,087 % P_2O_5
0,5053 „ = 81,05 „ WO_3.

Im Mittel gaben 0,6234 Grm. Säure
0,01302 Grm. = 2,088 % P_2O_5
0,5051 „ = 81,02 „ WO_3.

6,2340 Grm. Säure ergaben also:
1,0255 Grm. H_2O,
0,1302 „ P_2O_5,
5,051 „ WO_3.

Es verhalten sich:

P_2O_5	:	WO_3	:	H_2O
$\frac{130,2}{142}$	:	$\frac{5051}{232}$	:	$\frac{1025,5}{18}$
0,91	:	21,76	:	56,97
1	:	23,9	:	62,6

Formel: $P_2O_5\ 24\,WO_3\ 62{,}6\,H_2O$.

II. (Kleinere Krystalle.)

3,0348 Grm. Säure gaben 0,4986 Grm. = 16,43 % H_2O.

Die entwässerte Masse in Ammoniak gelöst, auf 400 Ccm. aufgefüllt und davon je 100 Ccm. analysirt.

a) 0,4170 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01582 Grm. = 2,085 % P_2O_5
0,6171 „ = 81,33 „ WO_3.

b) 0,4164 Grm. Phosphorammoniummolybdat
= 0,01580 Grm. = 2,083 % P_2O_5
0,6180 „ = 81,45 „ WO_3.

Im Mittel:
0,01581 Grm. = 2,084 % P_2O_5
0,6175 „ = 81,39 „ WO_3.

In 3,0348 Grm. Säure sind:
0,06324 Grm. P_2O_5,
2,4700 „ WO_3,
0,4986 „ H_2O.

Es verhalten sich:

P_2O_5	:	WO_3	:	H_2O
$\frac{63,24}{142}$	:	$\frac{2470}{232}$	:	$\frac{498,6}{18}$
0,4453	:	10,64	:	27,70
1	:	23,9	:	62,2

$P_2O_5\ 24\,WO_3\ 62\,H_2O$.

Da auch bei weiteren Wasserbestimmungen in grossen Krystallen jedesmal mehr Wasser gefunden wurde, als in kleineren, so wurde angenommen, dass grössere Krystalle Mutterlauge einschliessen. Um diesen Fehler möglichst zu vermeiden, wurde der Wassergehalt in ganz kleinen, durch gestörte Krystallisation erhaltenen Krystallen bestimmt.

Eine bei gewöhnlicher Zimmertemperatur gesättigte Lösung der Säure wurde in Schneewasser schnell abgekühlt, die Krystalle durch ein feinmaschiges Platingewebe mit Hülfe der Wasserluftpumpe filtrirt und mit einer gesättigten

Lösung mehrmals ausgewaschen. Es wurde jedesmal die oberste und reinste Schicht der Krystalle abgenommen, in möglichst wenig Wasser gelöst und damit ausgewaschen. Mit reinem Wasser kann man der grossen Löslichkeit wegen nicht waschen.

Nach dem Auswaschen wurden die Krystalle durch Ausschwenken getrocknet.

5,1376 Grm. Säure gaben 0,8286 Grm. = 16,10 % H_2O.

1,2370 Grm. (eine neue Menge) = 0,6800 Grm. Phosphorammoniummolybdat

= 0,02580 Grm. = 2,085 % P_2O_5
1,0090 „ = 81,57 „ WO_3
0,1995 „ = 16,10 „ H_2O.

Dies entspricht einer Formel:

$$P_2O_5, 24WO_3 + 61H_2O.$$

Um über die Werthigkeit und über die Constitution der Säure Aufschluss zu erhalten, wurden mehrere Salze dargestellt und analysirt.

Das Ammoniumsalz ist schwer löslich, so schwer löslich, dass die Lösung der Säure ein guter Indicator für ganz geringe Spuren Ammoniak und Ammoniumsalze ist.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit gelingt es auch nicht, ein gut krystallisirtes und für die Analyse geeignetes Salz zu erhalten.

Mehrere Bestimmungen in einem Salze, das mit Ammoniumnitrat gefällt war, lassen annehmen, dass sich gleichzeitig und neben einander mehrere Salze bilden, deren Gehalt an Ammoniak verschieden ist.

Um zunächst die Grenze der Basicität der Säure zu bestimmen, wurde das Bariumsalz analysirt. Es ist dies ein leicht lösliches, in sehr gut ausgebildeten, das Licht stark brechenden und zerstreuenden, regulären Krystallen krystallisirendes Salz. Man erhält es, wenn man Baryt oder Bariumcarbonat so lange zu einer Lösung der Säure giebt, als diese noch klar bleibt.

Fügt man mehr Baryt hinzu, so fällt ein Niederschlag von unlöslichem Bariumwolframiat aus, und in Lösung ist dann das Bariumsalz einer anderen, weniger Wolframsäure

enthaltenden Säure. Dieses ist schwerer löslich und krystallisirt in doppelt brechenden Nadeln aus.

Aus der heissen, verdünnten Lösung des Salzes wurde zunächst der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, aus dem Filtrat Phosphorsäure und Wolframsäure, wie vorher, bestimmt.

3,4781 Grm. gaben 0,5034 Grm. = 14,58 % H_2O.
1,0057 Grm. Salz: 0,0950 Grm. $BaSO_4$

= 0,0624 Grm.	=	6,20 %	BaO
0,01980 „	=	1,968 „	P_2O_5
0,7748 „	=	77,04 „	WO_3
0,1455 „	=	14,58 „	H_2O
		99,888	

Das entspricht einer Formel:

$$3\,BaO,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 58\,H_2O.$$

Ein Salz, $2\,BaO,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 59\,H_2O$, erhält man, wenn man die für die Bildung desselben berechneten Mengen gelöster Säure und Bariumcarbonat zusammenbringt:

3,6125 Grm. Salz gaben 0,5465 Grm. = 15,13 % H_2O.
1,7455 Grm. Salz ergaben:

0,0768 Grm.	=	4,40 %	BaO
0,03494 „	=	2,00 „	P_2O_5
1,3695 „	=	78,46 „	WO_3
		15,13 „	H_2O
		99,992	

$$2\,BaO,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 59\,H_2O.$$

Man erhält noch ein drittes Bariumsalz,

$$BaO,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 59\,H_2O,$$

wenn man die für die Bildung desselben berechnete Menge Bariumcarbonat und Säure, letztere in Wasser gelöst, zusammenbringt und im Vacuum krystallisiren lässt.

2,7703 Grm. Salz gaben 0,4312 Grm. = 15,57 % H_2O.
1,0038 Grm. gaben:

0,0214 Grm.	=	2,13 %	BaO
0,02046 „	=	2,038 „	P_2O_5
0,8032 „	=	80,02 „	WO_3
		15,57 „	H_2O
		99,758	

Auf ganz entsprechende Weise lässt sich das leicht lösliche, grüne, regulär krystallisirende Kupfersalz,

$3\,CuO,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 58\,H_2O$,

darstellen.

4,1015 Grm. gaben 0,6121 Grm. = 14,92 % H_2O.

1,5220 Grm. gaben:

0,0515 Grm.	=	3,38 %	CuO
0,03085 „	=	2,027 „	P_2O_5
1,2118 „	=	79,62 „	WO_3
		14,92 „	H_2O
		99,947	

Das Kupfer wurde bei der Analyse durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung gefällt und als Cu_2S gewogen.

Der zum Fällen verwendete Schwefelwasserstoff wurde, da das käufliche Schwefeleisen Phosphor enthält, aus Natriumsulfhydrat und arsenfreier Schwefelsäure entwickelt.

Kalium und Natrium geben leicht lösliche, gut im regulären System krystallisirende Salze; eine genaue Analyse derselben ist aber sehr schwierig zu erreichen, weil einmal der Procentgehalt an Alkalien ein sehr geringer ist, und zweitens weil die Alkalien erst nach Abscheidung von Wolframsäure und Phosphorsäure bestimmt werden können, mithin alle die Fehler enthalten, denen eine complicirtere Analyse unterworfen ist.

Man erhält die den vorigen entsprechenden Salze, wenn man berechnete Mengen Säure mit den Carbonaten vereinigt und im Vacuum einengt.

Es ist zu bemerken, dass die Lösung der Säure bei Zusatz des Carbonats stark verdünnt sein muss, weil sich die Säure andernfalls zersetzt.

Die Analysen geben alle den Gehalt an Natron etwas zu hoch an. Jedoch sind die gefundenen Zahlen der Annahme nicht entgegen, dass Salze von durch folgende Formeln ausgedrückter Zusammensetzung existiren:

$3\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 58\,H_2O$

$2\,Na_2O,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 59\,H_2O$

$Na_2O,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 60\,H_2O$.

Durch Zusatz von etwas mehr als der für die Bildung

der Salze Ag_2O, P_2O_5, $24\,WO_3 + 60\,H_2O$
und $3\,Ag_2O$, P_2O_5, $24\,WO_3 + 58\,H_2O$
nothwendigen Menge Silbernitrat zur sehr stark verdünnten Lösung der Säure erhält man Silbersalze, deren Analysen folgende Zahlen ergaben:

I.

3,5332 Grm. gaben 0,5425 Grm. = 15,35 % H_2O.
2,4644 Grm. gaben:

0,1013 Grm. AgCl =	0,0819 Grm. =	3,32 %	Ag_2O
	0,0498 „ =	2,021 „	P_2O_5
	1,9532 „ =	78,40 „	WO_3.

Dies entspricht einer Formel:

$$Ag_2O,\ P_2O_5,\ 24\,WO_3 + 60\,H_2O.$$

II.

3,1202 Grm. Salz gaben: 0,4381 Grm. = 14,04 % H_2O
1,5007 Grm. gaben:

0,1735 Grm. AgCl =	0,1402 Grm. =	9,34 %	Ag_2O
	0,02847 „ =	1,897 „	P_2O_5
	1,1206 „ =	74,67 „	WO_3
		14,04 „	H_2O
		99,947	

Formel: $3\,Ag_2O$, P_2O_5, $24\,WO_3 + 58\,H_2O$.

Das Salz $2\,Ag_2O$, P_2O_5, $24\,WO_3 + 59\,H_2O$ habe ich nicht analysirt.

Die Säure $P_2O_5\,24\,WO_3 + 61\,H_2O$ kann man sich ungefähr constituirt denken, wie folgende Formel andeutet:

$$\begin{matrix} & O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ PO\!-\!O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ & O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \end{matrix}$$

Setzt man zur Lösung der Säure etwas mehr Baryt, als zur Bildung des Salzes $3\,BaO$, P_2O_5, $24\,WO_3 + 58\,H_2O$ nöthig ist, so scheidet sich Bariumwolframiat aus, und aus der Lösung krystallisirt ein Salz in doppelt brechenden Nadeln des rhombischen Systems, die sich beim langsamen Erkalten dendritisch anordnen. Das Salz kann seiner Schwerlöslichkeit wegen durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

3,0855 Grm. gaben 0,4452 Grm. = 14,42 % H_2O.

1,0840 Grm. gaben:

0,2470 Grm. $BaSO_4$	= 0,1621 Grm.	= 14,95 %	BaO
0,02075 „	= 1,914 „		P_2O_5
0,7460 „	= 68,82 „		WO_3
	100,104		

Formel: $7\,BaO,\ P_2O_5,\ 22\,WO_3 + 59{,}5\,H_2O$.

Die entsprechende Säure $P_2O_5\,22\,WO_3 + x\,aq$ erhält man durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelsäure.

Die Salze dieser Säure habe ich noch nicht weiter untersucht.

Berlin, im August 1880.

Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate;

von

H. Schröder.

§ 1. In diesem Journal Bd. 19, S. 267—294, habe ich im vorigen Jahre über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate der Metalle der Magnesiumreihe eine Summe von Beobachtungen vorgelegt, aus welchen sich schon einige sehr weitgehende Aufschlüsse ergeben haben. Seitdem hat das Beobachtungsmaterial noch einigen werthvollen Zuwachs erhalten, durch welchen meine frühere Auffassung in den wesentlichsten Beziehungen vollkommen bestätigt worden ist. Unabhängig davon glaube ich jedoch auch einen Fortschritt in meiner theoretischen Auffassung darlegen zu müssen.

Ich werde die weiteren Aufschlüsse, welche ich erhalten habe, ganz im Anschluss an die oben erwähnte Abhandlung nachweisen, und kann daher dem Leser die Mühe nicht ersparen, beim Durchgehen der hier vorliegenden Abhandlung

die oben erwähnte Paragraph für Paragraph, sofern ich mich darauf berufe, zu vergleichen.

§ 2. In den § 4 bis 19 l. c. habe ich zunächst dargelegt, dass der Pettersson'sche Satz, wonach die Volume der Doppelsulfate und Selenate sehr nahe Summen der Volume ihrer Componenten sind, auch durch meine Beobachtungen an den Doppelsulfaten bestätigt wird. Ich habe ferner die merkwürdige Thatsache bewiesen, dass die direct und indirect beobachteten Volume der wasserhaltigen Selenate, Chromate und Sulfate der Magnesiumreihe sehr nahe als Multipla der Stere $\overline{5,52}$ erscheinen.

Da ich schon früher[1]) nachgewiesen hatte, dass die Volume der Metalle der Magnesiumreihe selbst und vieler ihrer Oxyde (l. c. § 3 und § 18) mit der Stere $\overline{5,52}$ sich sehr einfach erklären, so war ich zu dem Schlusse veranlasst, dass die Stere $\overline{5,52}$, welche auch ihren schwefelsauren, chromsauren und selensauren Salzen angehört, als Stere dieser Metalle zu betrachten sei. Ich hatte dem entsprechend geglaubt, in den Sulfaten, Chromaten und Selenaten der Metalle der Bleireihe als waltende Steren die den Metallen der Bleireihe entsprechenden Steren erkennen zu müssen (l. c. § 1). Diese letztere Auffassung ist, wie sich fernerhin herausstellen wird, nicht haltbar.

§ 3. Ich habe der Thatsache, dass die Volume der Doppelsalze in dieser Gruppe als Summen ihrer Componentenvolume erscheinen, Ausdruck gegeben, obwohl sie mir, in Folge der eben (§ 2) erwähnten Auffassung mit dem, wie es doch scheint, in der Natur für alle chemischen Verbindungen giltigen Sterengesetze theoretisch nicht vereinbar erscheinen musste. Es schien mir, wenn auch unwahrscheinlich, doch vielleicht nicht unmöglich, dass das Sterengesetz auf Doppelsalze deshalb keine Anwendung finde, weil diese nicht als eigentlich chemische

[1]) Im 4. Bd. von Pogg. Ann. [2] und Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss zu München, 1877.

Verbindungen, sondern nur als moleculare Anlagerungen zu betrachten sind. Aber auch für die Doppelsalze, wie sich ergeben wird, bestätigt sich das Sterengesetz.

Wenn die Volume aller Elemente einer Verbindung, wie es durch zahlreiche Thatsachen sowohl für feste als flüssige Körper von mir nachgewiesen ist, in einfachen Verhältnissen stehen, d. h. Multipla sind mit einfachen ganzen Zahlen von einem und demselben Maass, das ich die Stere nenne, so folgt aus dieser Thatsache theoretisch, dass die Componentenvolume im nämlichen Verhältniss bleiben müssen, wenn die Substanz erwärmt oder abgekühlt wird, d. h. dass die Elemente einer Verbindung in dem Zustande, in welchem sie in der Verbindung enthalten sind, nothwendig gleiche relative Ausdehnung durch die Wärme haben müssen. Wenn z. B. Nickeloxydul = NiO seiner Volumconstitution nach bei 0° aufzufassen ist als $Ni_1^1O_1^1 = 11{,}04 = 2 \times \overline{5{,}52}$, und es würde bei irgend einer sehr niederen Temperatur sein Molecularvolum = 10,80 sein, so wäre seine Volumconstitution bei dieser Temperatur ganz ebenso ausgedrückt durch

$$Ni_1^1O_1^1 = 10{,}80 = 2 \times \overline{5{,}40};$$

d. h. das Nickel und der Sauerstoff tragen gleich viel zur Raumerfüllung der Verbindung bei, nur wäre die Grösse der Stere bei 0° = $\overline{5{,}52}$, bei jener hypothetischen niederen Temperatur aber = $\overline{5{,}40}$.

Da sich nun, wie sich zeigen wird, das Sterengesetz auch für Doppelsalze bewährt, so ist fortan theoretisch festzuhalten, dass klare Krystalle auch von einem Doppelsalze nicht denkbar sind ohne Gleichheit der Stere der Componenten.

Es ist hierdurch für die Zukunft ein Mittel an die Hand gegeben, die Stere bestimmter Verbindungsgruppen, von welchen Doppelsalze als Volumsummen bekannt sind, mit Sicherheit zu erkennen.

Weil nun die Stere $\overline{5{,}52}$ für die Sulfate, Chromate und Selenate der Magnesiumreihe ganz ausser Zweifel

steht, und ebenso die Thatsache, dass die Volume der Doppelsalze derselben sich sehr nahe genau als Summen der Componentenvolume erweisen, so lag es zunächst nahe, zu untersuchen, ob nicht auch dem Kalium-Sulfat, Chromat und Selenat die nämliche Stere 5,52 angehören möchte Dies stellt sich nun unzweifelhaft heraus.

§ 4. Die Beobachtungen für die Kaliumsalze sind:

1. Kaliumsulfat = K_2SO_4. m = 174.
   s = 2,625 Filhol; v = 66,3; s = 2,636 Wattson; v = 66,0; s = 2,651 Penny; v = 65,7.
   s = 2,656 Joule u. Playfair; v = 65,5; s = 2,662 Kopp; v = 65,4; s = 2,658 Schröder; v = 65,5; s = 2,653 Richardson; v = 65,6; s = 2,665 Petterson; v = 65,3.
   Im Mittel v = 65,6.
2. Kaliumchromat = K_2CrO_4. m = 194.
   s = 2,705 Kopp; v = 71,7; s = 2,717 Joule u. Playfair; v = 71,4; s = 2,721 Schröder; v = 71,3.
   Im Mittel v = 71,5.
3. Kaliumselenat = K_2SeO_4. m = 221.
   s = 3,076 Petterson; v = 71,8; s = 3,050 Topsoë; v = 72,4.
   Im Mittel v = 72,0.

Nun ist aber das Volum des Kalumsulfats sehr nahe $= 12 \times \overline{5,52} = \underline{66,24}$; und das des Kaliumchromats und Selenats sehr nahe $= 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,76}$, wie beobachtet.

Die Erwartung, dass auch diesen Kaliumsalzen die normale Stere angehören müsse, bestätigt sich also vollkommen; die Componentenvolume der Kaliumdoppelsalze sind durch die gleiche Stere $\overline{5,52}$ messbar, sehr kleine regelmässige Modificationen dieser Stere in besonderen Gruppen, auf welche ich zurückkommen werde, vorbehalten.

§ 5. Ist dies nun der Fall, so kann die Stere des Kaliumsalzes nicht, wie ich bis dahin als wahrscheinlich angenommen hatte, von dem Kalium verursacht sein, sondern sie muss der Säure, und zwar der Schwefelsäure, der Chromsäure und der Selensäure angehören.

Ich habe früher l. c. § 1, indem ich von den grösseren Steren $\overline{5,9}$ bis $\overline{6,0}$ für das Kalium und Blei, und $\overline{5,85}$ für

das Strontium und Barium ausging, für die Volume der Sulfate, Chromate und Selenate dieser Metalle stets eine Stere weniger erhalten, als denselben in der That zukommen dürfte, und als sich im Speciellen für die Kaliumsalze ergiebt, wenn die waltende Stere nahe $\overline{5,52}$ ist. Ich erhielt daher für die Gruppe SO_4 der Sulfate als wahrscheinlichste Volumconstitution $S_1^2O_4^3$, und entsprechend $Cr_1^3O_4^3$ und $Se_1^3O_4^3$ für die Chromate und Selenate. Mit der Stere $\overline{5,52}$ ergiebt sich statt dessen als wahrscheinlichste Volumconstitution für die Gruppe SO_4 der Sulfate nunmehr $S_1^2O_4^4$, und für CrO_4 der Chromate und SeO_4 der Selenate: $Cr_1^3O_4^4$ und $Se_1^3O_4^4$.

Die hier angenommene Vertheilung des Gesammtvolums auf die Elemente lässt sich zwar noch nicht in aller Form streng beweisen; sie ist nur eine höchst wahrscheinliche, die sich durch ihre Einfachheit, allgemeine Anwendbarkeit und consequente Durchführbarkeit empfiehlt und nützlich erweist (vergl. § 8).

Für die einfachen Kaliumsalze dieser Gruppe ergiebt sich hiernach die Volumconstitution:

1. Kaliumsulfat = $K_2^6S_1^2O_4^4 = 12 \times \overline{5,52} = \underline{66,24}$; beob. 65,3 bis 66,3.
2. Kaliumchromat = $K_2^6Cr_1^3O_4^4 = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,76}$; beob. 71,3 bis 71,7.
3. Kaliumselenat = $K_2^6Se_1^3O_4^4 = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,76}$; beob. 71,8 bis 72,4.

Auf die Barium-, Strontium- und Bleisalze muss ich an anderer Stelle zurückkommen. Ich lasse sie hier unberührt.

§ 6. Es ist erwähnt worden, dass die Stere $\overline{5,52}$ der Schwefelsäure, Chromsäure und Selensäure als solchen in ihren Salzen angehören müsse. Es bestätigt sich dies denn auch für eine Reihe anderer Salze dieser Säure. Ich führe beispielsweise an:

1. Silberchromat = $Ag_2^4Cr_1^3O_4^4 = 11 \times \overline{5,52} = \underline{60,72}$; beob. v = 60,3 Schröder.
2. Silberselenat = $Ag_2^4Se_1^3O_4^4 = 11 \times \overline{5,52} = \underline{60,72}$; beob. v = 60,5 Pettersson.

3. Silberselenat-Ammoniak = $Ag_2^4 Se_1^3 O_4^4 . N_4^4 H_{12}^{12} = 27 \times \overline{5,52} = \underline{149,04}$; beob. v = 149,6 Topsoë.
4. Berylliumsulfat = $Be_2^2 S_3^6 O_{12}^{12} . H_{24}^{24} O_{12}^{12} = 56 \times \overline{5,52} = \underline{309,12}$; beob. v = 310,2 Pettersson; v = 308,0 Topsoë.
5. Cäsiumsulfat = $Cs_2^{10} S_1^2 O_4^4 = 16 \times \overline{5,52} = \underline{88,30}$; beob. 88,18 Pettersson.
6. Cäsiumselenat = $Cs_2^{10} Se_1^3 O_4^4 = 17 \times \overline{5,52} = \underline{93,82}$; beob. 94,2 bis 94,8 Pettersson.

Ich würde diese Beispiele nicht anführen, wenn sich die erwähnten Verbindungen nicht im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen bei dieser Auffassung ihrer Sterenzahl als vollkommen normal constituirt ergeben hätten, worauf ich hier im Detail nicht näher eingehen kann.

§ 7. Da sich nun auch die Doppelsalze der Metalle der Magnesiumreihe mit Ammonium, Rubidium und Thallium, ebenso wie mit Kalium, als Summen der Componentenvolume ergeben haben, so ist daraus zu schliessen, dass auch dem Sulfat, Chromat und Selenat des Ammoniums, Rubidiums und Thalliums sehr nahe die nämliche Stere angehören müsse.

Die Beobachtungen sind:

1. Ammoniumsulfat = $Am_2 SO_4$. m = 132.
   s = 1,761 Joule und Playfair; v = 75,0; s = 1,777 bis 1,765 Schröder; v = 74,3 bis 74,8; i. M. v = 74,5; s = 1,765 Wilson; v = 74,8; s = 1,77 Kopp; v = 74,6; s = 1,770 Pettersson; v = 74,6.
   I. M. v = 74,7.
2. Rubidiumsulfat = $Rb_2 SO_4$. m = 266,8.
   s = 3,640 Pettersson, v = 73,3.
3. Thalliumsulfat = $Tl_2 SO_4$. m = 504.
   Ein sehr reines Präparat des Herrn Wilhelms gab mir gepulvert, in Alkohol, s = 6,730; v = 74,9. Früher ist beobachtet: s = 6,77 Lamy; v = 74,4; s = 6,81 Pettersson, v = 73,8.
   I. M. v = 74,4.

Diese Volume erscheinen nahe gleich; aber sie ergeben sich nur als Multipla von $\overline{5,52}$, wenn sie verdoppelt werden. In der That ist $27 \times \overline{5,52} = 149,04 = 2 \times 74,52$, wie beobachtet.

4. Ammoniumchromat = Am_2CrO_4. m = 152.
s = 1,866 Schröder; v = 81,5; s = 1,917 Miss Abbot; v = 79,3.
I. M. v = 80,4.
5. Ammoniumselenat = Am_2SeO_4. m = 179.
s = 2,197 i. M. Pettersson; v = 81,45; s = 2,192 bis 2,162 Topsoë; v = 81,7 bis 82,8.
6. Rubidiumselenat = Rb_2SeO_4. m = 313,8.
s = 3,923 Pettersson; v = 80,0.
7. Thalliumselenat = Tl_2SeO_4. m = 504.
s = 7,043 Pettersson; v = 78,2.

Diese Volume 4, 5, 6 und 7 sind auch als gleich zu erachten, und müssen, wenn sie als Multipla von $\overline{5,52}$ erscheinen sollen, verdoppelt werden. In der That ist $29 \times \overline{5,52} = 160,08 = 2 \times \underline{80,04}$, wie im Mittel beobachtet.

Für Kalium-Ammoniumchromat habe ich beobachtet:

8. Kalium-Ammoniumchromat = $K_2CrO_4.Am_2CrO_4$. m = 346.
s = 2,284; v = 151,5.

Das Volum dieser Doppelverbindung ist sehr lehrreich; denn es erweist sich wieder als Summe der Componentenvolume. In der That ist beobachtet:

für K_2CrO_4 i. M.	v =	71,7
„ Am_2CrO_4 i. M.	v =	80,4
die Summe ist	v =	152,1, wie beobachtet.

Da sonach Kaliumchromat und Ammoniumchromat ohne merkliche Volumänderung zusammenkrystallisiren können, so ist daraus zu folgern, dass in der That beiden Verbindungen nahe die gleiche Stere angehören muss.

Die Volumconstitution dieser Verbindungen ergiebt sich nun wie folgt:

1. Ammoniumsulfat = $Am_4^{15}S_2^4O_8^8 = 27 \times \overline{5,52} = 149,04 = 2 \times \underline{74,52}$; beob. 74,3 bis 75,0; i. M. 74,7.
2. Rubidiumsulfat = $Rb_4^{15}S_2^4O_8^8 = 27 \times \overline{5,52} = 149,04 = 2 \times \underline{74,52}$; beob. 73,3 Pettersson.
3. Thalliumsulfat = $Tl_4^{15}S_2^4O_8^8 = 27 \times \overline{52,2} = 149,04 = 2 \times 74,52$; beob. 73,8 bis 74,9.
4. Ammoniumchromat = $Am_4^{15}Cr_2^6O_8^9 = 29 \times \overline{5,52} = 160,08 = 2 \times \underline{80,04}$; beob. i. M. 80,4.

5. Ammoniumselenat = $Am_4^{15}Se_2^6O_8^8$ = 29 × 5,52 = 160,08 = 2 × 80,04; beob. 81,4 bis 82,8.
6. Rubidiumselenat = $Rb_4^{15}Se_2^6O_8^8$ = 29 × 5,52 = 160,08 = 2 × 80,04; beob. 80,0.
7. Thalliumselenat = $Tl_4^{15}Se_2^6O_8^8$ = 29 × 5,52 = 160,08 = 2 × 80,04; beob. 78,2.

§ 8. Nachdem ich nun die Volumconstitution der wasserfreien Sulfate, Selenate und Chromate des Kaliums, Ammoniums u. s. w. geprüft habe, ist es förderlich, und erleichtert die fernere Auffassung, wenn zunächst auch die wasserfreien Sulfate der Metalle der Magnesiumreihe in Betracht gezogen werden.

Es ist von Thorpe und Watts[1]) eine Reihe sehr werthvoller neuer Beobachtungen vorgelegt worden, die ich im Nachfolgenden mit benutzen werde. Als Atomgewichte der Elemente zur Berechnung der Molecularvolume aus den beobachteten Dichtigkeiten nehme ich dabei jedoch nicht die von Thorpe und Watts zu Grunde gelegten an, sondern die Atomgewichte, wie sie bei Berechnung aller übrigen Molecularvolume benutzt sind, und zwar H = 1; O = 16; S = 32; Co = 59; Ni = 59; Cu = 63,5; Fe = 56; Mn = 55; Zn = 65; Mg = 24. Es würde zu weitläufig sein, auch die beobachteten Dichtigkeiten beizutragen; ich führe nur die daraus hervorgehenden Molecularvolume an, die ich kurz Volume nenne. Neben die von Thorpe und Watts gemachten Beobachtungen setze ich die Zeichen Th. W. und füge die älteren Beobachtungen bei.

Für die entwässerten Sulfate der Magnesiumreihe liegen nun die Beobachtungen vor:

1. $MgSO_4$. v = 44,3 Th. W., 43,1 Pettersson, 45,7 Filhol, i. M. 45,3 Schröder.
2. $ZnSO_4$. v = 44,4 Th. W., 43,7 Joule u. Playfair, 45,3 Schröd.
3. $CuSO_4$. v = 44,1 Th. W., 43,8 Schröder, 41,5 Pettersson, 45,1 Filhol.
4. $CoSO_4$. v = 44,5 Th W., 44,9 Playfair, 43,8 Joule u. Playfair, 42,9 Pettersson.
5. $FeSO_4$. v = 45,4 Th. W., 43,6 Playfair.

[1]) Journal of the Chemical Society 1880.

6. $MnSO_4$. v = 45,7 Th. W., 44,3 Playfair, 46,5 Pettersson.
7. $NiSO_4$. v = 45,2 Th. W., 43,9 Playfair, 42,2 Schröder.

Thorpe und Watts, und ebenso Playfair, dessen Beobachtungen erstere mittheilen, scheinen bei ihren Entwässerungsversuchen glücklicher gewesen zu sein, als alle übrigen Beobachter, denn die von ihnen gefundenen Volume stimmen viel besser unter einander überein, als diejenigen der anderen Beobachter.

Es geht aber aus den hier vorliegenden Beobachtungen hervor, dass diese sämmtlichen Sulfate sehr nahe genau isoster sind.

Das Volum dieser wasserfreien Sulfate erweist sich wieder als Multiplum von $\overline{5{,}52}$, denn $8 \times \overline{5{,}52} = \underline{44{,}2}$.

Für die Verbindung RSO_4 ergeben sich acht Steren. Wenn hier für das Radical R zwei Steren und für SO_4 sechs Steren angenommen werden, also

$$R_1^2 S_1^2 O_4^4 = 8 \times \overline{5{,}52} = \underline{44{,}2},$$

so kann ich mich hierfür auf eine Reihe von Gründen berufen, welche hier, weil es zu weitläufig wäre, nicht alle vorgelegt werden können. Einen dieser Gründe will ich erwähnen.

In einer Reihe von Abhandlungen, die ich 1878 in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft publicirt habe, glaube ich ausser Zweifel gestellt zu haben, dass jedes einzelne Metall in den mannigfaltigsten Salzen in der Regel mit der nämlichen Condensation, d. h. mit der nämlichen Sterenzahl enthalten ist, z. B. ein Doppelatom Kalium als K_2^6, Silber als Ag_1^2, Natrium als Na_1^2 u. s. f. Nun hat Pettersson das Volum der festen Ameisensäure und Essigsäure sehr genau bestimmt.

Nach dem Sterengesetz ergiebt sich hieraus die Volumconstitution:

1. Feste Ameisensäure = $C_1^1 H_2^2 O_2^3 = 6 \times \overline{5{,}4} = \underline{32{,}4}$; beob. 32,4 Pettersson.
2. Feste Essigsäure = $C_2^3 H_4^4 O_2^3 = 9 \times \overline{5{,}4} = \underline{48{,}6}$; beob. 48,7 Pettersson.

Die Volumconstitution dieser festen Säuren ist über-

dies die nämliche, wie diejenige, welche ich für diese Säuren im flüssigen Zustande ermittelt und bewiesen habe (Ber. Berl. chem. Ges. Heft 14, 1880). Das Silberacetat und Natriumacetat entsprechen nun der aus dieser Volumconstitution der Säure sich ergebenden Volumconstitution des Salzes mit Ag_1^2 und Na_1^2 in normaler Weise. Aber ebenso entsprechen die entwässerten Formiate und Acetate von R = Co, Ni, Mg, Zn, Cu, nach Beobachtungen, welche ich demnächst vorlegen werde, wenn darin das Metall als R_1^2 enthalten ist; z. B.:

1. Natriumacetat = $C_2^2 H_3^2 Na_1^2 O_2^3 = 10 \times \overline{5,4} = \underline{54,0}$. Das durch Schmelzen entwässerte gab mir v = 53,7.
2. Zinkacetat = $C_4^4 H_6^6 Zn_1^2 O_4^6 = 18 \times \overline{5,4} = \underline{97,2}$. Das in der Wärme entwässerte gab mir v = 97,9.
3. Zinkformiat = $C_2^2 H_2^2 Zn_1^2 O_4^6 = 12 \times \overline{5,4} = \underline{64,8}$. Das in der Wärme entwässerte Salz gab mir v = 65,5;

u. s. f.

Läge kein anderer Grund vor, als dieser, so wäre er, so lange sich keine unlöslichen Widersprüche ergeben, schon genügend, um anzuerkennen, dass die Radicale Fe, Co, Ni, Zn, Mg, Cu, Mn in der Regel als R_1^2 in ihren Salzen enthalten sind.

§ 9. Es hatte sich l. c. § 22 herausgestellt, dass unter den Salzen mit gleichem Wassergehalt das Volum der Manganverbindung in der Regel um eine Stere grösser ist, als das Volum der entsprechenden Verbindung von R = Mg, Zn, Fe, Co, Cu. Ich habe daraus geschlossen, dass wahrscheinlich dem Mangan selbst in seinen Sulfaten und Selenaten eine Stere mehr zukomme, als den Radicalen Zn, Mg u. s. w., und dass dasselbe sonach als Mn_1^3 in diesen Salzen enthalten sein dürfte. Aber der Umstand, dass für die gewässerten Salze dieser Gruppe meist zweierlei Zustände mit verschiedenen Volumen beobachtet sind, während für die entwässerten nur ein Volum erhalten wird, spricht nicht für diese Auffassung. Sowohl Thorpe und Watts, als Playfair haben für das entwässerte Mangansulfat das nämliche Volum erhalten, wie für RSO_4; meine Beobachtung von v = 50 für $MnSO_4$, bei welcher ich den Gewichts-

verlust nicht bestimmt hatte, muss ich nun für eine solche halten, welche sich auf nicht völlig entwässertes Sulfat bezog (l. c. S. 290). Ferner hat Pettersson für $MgSO_4.H_2O$, und ich habe für $CuSO_4.H_2O$ und $ZnSO_4.H_2O$ das nämliche Volum erhalten, wie Thorpe und Watts für $MnSO_4.H_2O$. Ebenso haben Thorpe und Watts für $CoSO_4.2H_2O$ ebenso wie für $MnSO_4.2H_2O$ ein Volum beobachtet, welches um eine Stere grösser ist, als das von $RSO_4.2H_2O$ mit R = Cu, Zn, Mg.

Alle diese Thatsachen nöthigen zu der Anerkennung, dass der in der Regel sich ergebende Volumunterschied zwischen einer Manganverbindung und anderen Radicalverbindungen nicht auf Rechnung des Mangans, sondern lediglich auf Rechnung des mit dem Salz verbundenen Wassers zu setzen ist.

Es ist hiernach das Mangan in seinen Sulfaten und Selenaten mit Kobalt, Eisen, Zink, Magnesium und Kupfer isoster, aber in den Hydraten hat das Wasser der Manganverbindung in der Regel eine Stere Raumerfüllung mehr, als in den entsprechenden anderen Radicalverbindungen.

Ich war übrigens zu dieser verbesserten Auffassung schon vor Kenntnissnahme der Messung von Thorpe und Watts durch die Thatsache geführt, dass auch das gewässerte ameisensaure Mangan eine Stere mehr enthält, als das ameisensaure Zink, während die entwässerten Salze beider Metalle isoster sind. Analoge Beziehungen ergeben sich für die Acetate. Meine hierauf bezüglichen Wägungen werde ich demnächst an anderer Stelle mittheilen. Auch bei den Platin- und Zinn-Doppelchloriden und Bromiden ist für die gewässerte Manganverbindung meist ein grösseres Volum beobachtet, als für die Zinkverbindung, während die entwässerten Chloride des Mangans, Magnesiums, Zinks, Kupfers etc. sich als isoster erweisen.

Es ist hiernach wohl die von den Temperaturverhältnissen, bei welchen wir arbeiten, abhängige, sehr allgemeine Thatsache anzuerkennen, dass in den gewässerten

Salzen des Mangans das Wasser meist minder condensirt ist, als in den entsprechenden gewässerten Salzen des Magnesiums, Zinks, Kupfers u. s. w.

Da solche entsprechende Verbindungen gleich wohl isomorph sind, so ergiebt sich die fernere sehr merkwürdige Thatsache, dass das Wasser in isomorphen Verbindungen in verschiedenen Condensationszuständen enthalten sein kann, und es legt sich die Aufgabe nahe, zu untersuchen, welchen Einfluss eine derartig verschiedene Condensation des Wassers auf die Winkelverhältnisse oder die sonstige Beschaffenheit der Krystalle ausüben mag.

§ 10. Ebenso hatte sich in der erwähnten Abhandlung l. c. § 23 herausgestellt, dass das Volum der Nickelverbindung in der Regel um eine halbe oder ganze Stere kleiner ist, als das Volum der entsprechenden Verbindung von R = Mg, Zn, Fe, Co oder Cu. Ich habe daraus auf eine grössere Condensation des Nickels geschlossen. Auch diese Auffassung ist jedoch zu verbessern, denn das entwässerte Nickelsulfat ist mit RSO_4 isoster; und mehrere Sulfathydrate des Nickels, welche ja meist dimorph vorkommen, sind mit entsprechenden Sulfathydraten anderer Radicale, die ebenfalls in zweierlei Volumen beobachtet sind, auch isoster gefunden. Auch für die Doppelchloride des Nickels mit $6H_2O$ ist ein Volum beobachtet, welches um eine halbe oder ganze Stere kleiner ist, als das Volum der entsprechenden Doppelchloride von Mg, Fe u. s. w., während das entwässerte $NiCl_2$ mit RCl_2 sich isoster ergiebt. Analog hat auch das Volum des Nickelacetats mit $4H_2O$ eine halbe Stere weniger, als das des entsprechenden Kobaltacetats.

Es ist daher eine sehr allgemeine Thatsache, dass das Wasser in den gewässerten Nickelsalzen meist um eine halbe oder ganze Stere condensirter ist, als in den entsprechenden Salzen der Radicale Mg, Zn, Fe, Co, Cu.

§ 11. Entwässerte Chromate der Magnesiumreihe sind nicht beobachtet; von entwässerten Selenaten nur das

Kobaltselenat (l. c. S. 291), dessen Volumconstitution sich ergiebt als:

Kobaltselenat = $Co_1^2 Se_1^3 O_4^4 = 9 \times \overline{5,52} = \underline{49,68}$; beob. 50,02 Pettersson.

§ 12. Im § 33 l. c. habe ich die Beobachtungen mitgetheilt, welche für $RSO_4 . H_2O$ gemacht waren. Vollständigere Beobachtungen haben nun Thorpe und Watts ausgeführt. Ich füge ihren Volumen die früher ermittelten bei, und gebe zugleich die Temperatur an, bei welcher die Entwässerung vorgenommen wurde.

1. $CuSO_4 . H_2O$. v = 54,0 Th. W., 53,9 Playfair; 54,7 Pettersson. Bei 110° Th. W.
2. $MgSO_4 . H_2O$. v = 56,4 Th. W., 55,7 Playfair, 56,1 Schröder. Bei 110°—120° Pl.
3. $ZnSO_4 . H_2O$. v = 54,5 Th. W., 54,9 Playfair, 55,0 Schröder. Bei 100°—110° Pl., 140° S.
4. $CoSO_4 . H_2O$. v = 55,4 Th. W. Bei 110°.
5. $FeSO_4 . H_2O$. v = 56,8 Th. W., 55,8 Playfair. Bei 120° im Wasserstoffstrom Th. W.
6. $NiSO_4 . H_2O$. v = 56,6 Th. W., 56,5 Playfair. Bei 100° Th. W.
7. $MnSO_4 . H_2O$. v = 52,6 Playfair. Bei 100°.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche sich genauen Entwässerungen entgegenstellen, müssen diese sämmtlichen Volume für nahe gleich erachtet werden. Sie sind abermals ein Multiplum der normalen Stere $\overline{5,52}$ der Sulfate, denn $10 \times \overline{5,52} = \underline{55,2}$, wie beobachtet.

Für RSO_4 ergeben sich 8 Steren; für $RSO_4 . H_2O$ ergeben sich 10 Steren; das Wassermolekül hat also zwei Steren Raumerfüllung. Es lässt sich wohl nicht anders auffassen, denn als $H_2^1 O_1^1$. Die Volumconstitution dieser sieben Sulfate ergiebt sich hiernach übereinstimmend zu

$$R_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_2^1 O_1^1 = 10 \times \overline{5,52} = \underline{55,2}.$$

Ich will hier gleich bemerken, dass eine weiterreichende Condensation eines Wassermoleküls auf weniger als zwei Steren bis jetzt nirgends mit Sicherheit nachzuweisen ist.

§ 13. Aber für $MnSO_4 . H_2O$ hat nur Playfair ein mit dem Vorhergehenden genügend übereinstimmendes Volum beobachtet; sonst ist erhalten:

1. $MnSO_4 . H_2O$. v = 59,4 Th. W. (bei 100°); v = 58,4 Pettersson (bei 150°);

und damit in Uebereinstimmung ist ferner beobachtet:

2. $MgSO_4 . H_2O$. v = 59,0 Pettersson; v = 58,6 Schröder (bei 110° bis 140°).
3. $ZnSO_4 . H_2O$. v = 58,1 Schröder (bei 140°).
4. $CuSO_4 . H_2O$. v = 58,4 Schröder (bei 140°).

Diese vier Volume sind von den vorigen bestimmt verschieden, aber untereinander übereinstimmend. Sie ergeben sich ebenfalls als ein Multiplum der normalen Stere der Sulfate, wenn sie verdoppelt werden; denn es ist $21 \times \overline{5,52} = 115,92 = 2 \times \underline{57,96}$, wie beobachtet.

Zieht man für $2RSO_4$ die entsprechenden $2 \times 8 = 16$ Steren ab, so bleibt für H_4O_2 eine Raumerfüllung von fünf Steren. Es lässt sich dafür wohl keine andere Auffassung finden, als dass das Wasser darin enthalten sei als $H_4^3O_2^2 = H_2^1O_1^1 . H_2^2O_1^1$. Die Volumconstitution erscheint hiernach als:

$R_2^4S_2^4O_8^8H_2^1O_1^1 . H_2^2O_1^1 = 21 \times \overline{5,52} = 115,92 = 2 \times \underline{58,0}$, wie beob.

§ 14. Von Selenaten mit $2H_2O$ sind (l. c. § 17) direct bestimmt:

$MnSeO_4 . 2H_2O$. v = 77,7 bis 78,0 Pettersson; v = 79,3 Topsoë.

$CdSeO_4 . 2H_2O$. v = 80,1 Topsoë (wie gewöhnlich etwas zu gross),

entsprechend

$R_1^2Se_1^3O_4^4 . H_2^1O_1^1 . H_2^2O_1^1 = 14 \times \overline{5,52} = \underline{77,28}$, wie von Pett. beob.

Indirect ergiebt sich aus Topsoë's Bestimmungen der Volume des Kalium-Doppelselenats von Mn und Cd mit $2H_2O$ derselbe, nur minder scharf bestimmte Werth.

Dagegen ergab sich l. c. § 17 auf indirectem Wege aus dem Doppelsalz mit $2H_2O$ nach meiner und Miss Abbot's Beobachtung:

$MgCrO_4 . 2H_2O$; v = 70,6 bis 71,9 für das Chromat, und
$ZnSeO_4 . 2H_2O$; v = 78,1 nach Topsoë's Beobachtung des Doppelselenats,

offenbar der gleiche Werth, nur wieder etwas zu gross, wie gewöhnlich bei Topsoë'schen Beobachtungen von Selenaten.

Hiernach ist:

$Mg_1^2 Cr_1^3 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}$, wie beob.

$Zn_1^2 Se_1^3 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}$.

Das Magnesium- und Zinksalz enthalten also ein condensirtes Doppelmolekül Wasser; das Mangan- und Cadmiumsalz enthalten aber nur ein halb condensirtes. Dennoch ist das Kaliummangan- und Kaliumcadmium-Selenat mit $2H_2O$ mit dem Kaliumzinkselenat mit $2H_2O$ nach Topsoë's Beobachtungen triklin isomorph.

§ 15. Sulfate mit $2H_2O$ waren früher nicht auf ihre Dichtigkeit untersucht. Thorpe und Watts haben nun die Beobachtungen mitgetheilt:

1. $CuSO_4 . 2H_2O$. v = 66,2 Th. W. Durch Eingiessen der Lösung in Vitriolöl und Auswaschen mit Alkohol.
   v = 67,8 Playfair. Durch Kochen des Vitriols mit Alkohol.
2. $MgSO_4 . 2H_2O$. v = 65,7 Th. W.; v = 68,5 Playfair. Durch Kochen des Vitriols mit Alkohol.
3. $ZnSO_4 . 2H_2O$. v = 66,6 Th. W. Durch Eingiessen der Lösung in conc. Schwefelsäure etc.
4. $FeSO_4 . 2H_2O$. v = 67,8 Th. W. Aus dem Vitriol bei 120° im Wasserstoffstrom.

Diese Volume stimmen überein. Sie sind wieder ein schöner Beleg für die normale Stere $\overline{5,52}$ der Sulfate, denn $12 \times \overline{5,52} = \underline{66,24}$, wie beobachtet. Sie enthalten, wie die Selenate und Chromate von Mg und Zn (§ 14), ein condensirtes Doppelmolekül Wasser. Ihre Volumconstitution ergiebt sich als:

$R_1^2 S_1^3 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 = 12 \times \overline{5,52} = \underline{66,24}$, wie beob.

Aber Thorpe und Watts haben ausserdem noch die Beobachtungen vorgelegt:

1. $MnSO_4 . 2H_2O$. v = 74,0 Th. W. Durch Kochen des Vitriols mit Alkohol.
2. $CoSO_4 . 2H_2O$. v = 71,6 Th. W.; 70,4 Playfair. (Ebenso.)

Diese Volume stimmen minder scharf; ihr Mittel ist 72,0, und erweist sich abermals als Multiplum der Normalstere der Sulfate, denn $13 \times \overline{5,52} = \underline{71,8}$, wie beob.

Das Mangansalz, dem sich hier auch das Kobalt-

salz anschliesst, enthält das Wasser wieder um eine Stere minder condensirt, und ihre Volumconstitution ist:

$R_1^3 S_1^2 O_4^4 . H_2^1 O_1^1 . H_2^2 O_1^1 = 13 \times \overline{5{,}52} = 71{,}8$, wie beob.

Wie Thorpe und Watts es statthaft finden konnten, für diese letzten zwei und die vorigen vier Volume, die sich doch um eine ganze Stere unterscheiden, das Mittel zu nehmen, ist mir unbegreiflich. Sie erhalten so für $RSO_4 . 2H_2O$ die völlig unbrauchbare Zahl 68,8, welche keiner einzigen Beobachtung entspricht, und gelangen mit diesem und mit anderen auf ähnliche Weise erhaltenen Mitteln zu dem unrichtigen Schlusse, dass das Volum der Wassermoleküle mit dem Grad der Hydratation veränderlich sei, so dass jedes ferner hinzutretende Molekül ein gradatim wachsendes Volum einzunehmen scheine.

§ 16. Sulfate mit $3H_2O$ waren früher nicht auf ihr Volum untersucht. Thorpe und Watts theilen die Beobtungen mit:

1. $MnSO_4 . 3H_2O$. v = 86,6 Playfair. Als Haut auf der kochend verdampfenden Lösung.
2. $CuSO_4 . 3H_2O$. v = 80,2 Th. W. Durch Fällung der Lösung des Vitriols mittelst concentrirter Schwefelsäure.

Wieder ist das Wasser im Mangansulfat um eine Stere minder condensirt. Es wäre hiernach:

1. $Mn_2^4 S_2^4 O_8^8 . H_6^3 O_3^3 . H_6^6 O_3^3 = 31 \times \overline{5{,}52} = 171{,}12 = 2 \times \underline{85{,}56}$, wie beob.
2. $Cu_2^4 S_2^4 O_8^8 . H_{10}^5 O_5^5 . H_2^2 O_1^1 = 29 \times \overline{5{,}52} = 160{,}08 = 2 \times \underline{80{,}04}$, wie beob.

§ 17. Von Sulfaten mit $4H_2O$ war früher (l. c. S. 273 § 10) nur das Kaliummangansulfat und das Mangansulfat für sich beobachtet.

Aus meiner Beobachtung am Doppelsalz ergab sich indirect für $MnSO_4 . 4H_2O$ v = 104,8. Direct ist dasselbe von Kopp wohl damit übereinstimmend beobachtet = 106,6, und monoklin von Topsoë = 98,6. Diese Volume entsprechen den Volumconstitutionen:

1. $Mn_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_2^1 O_1^1 . H_6^6 O_3^3 = 19 \times \overline{5{,}52} = \underline{104{,}88}$, beob. 104,8 Schröder; indirect.

2. $Mn_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_4^4 O_2^2 = 18 \times \overline{5,52} = \underline{99,36}$, beob. monoklin = 98,6 Topsoë.

Das monokline wird nach Marignac durch Krystallisation bei 30° bis 40° erhalten.

Ich habe l. c. § 24 ganz richtig gefolgert, dass das zweite Doppelmolekül Wasser als $H_4^4 O_2^2$ ohne Condensation zu dem ersten Doppelmolekül hinzutritt.

Thorpe und Watts theilen nun noch die Beobachtungen mit:

1. $Fe SO_4 . 4 H_2O$; v = 100,6. Durch Trocknen des Vitriols über Vitriolöl in kohlensaurem Gas.
2. $Co SO_4 . 4 H_2O$; v = 97,6. Durch Trocknen des Vitriols über Vitriolöl in kohlensaurem Gas.

Beide Volume entsprechen offenbar dem von Topsoë beobachteten Volum 98,6 des monoklinen Mangansulfats mit $4 H_2O$, und entsprechen der Volumconstitution:

$R_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_4^4 O_2^2 = 18 \times \overline{5,52} = \underline{99,36}$, wie beob.

§ 18. Von Selenaten der Gruppe der Magnesiumreihe mit $5 H_2O$ sind l. c. § 14 mitgetheilt:

1. $Cu Se O_4 . 5 H_2O$; v = 115,7 Pettersson; 115,8 Topsoë.
2. $Zn Se O_4 . 5 H_2O$; v = 115,9 Topsoë.
3. $Co Se O_4 . 5 H_2O$; v = 116,2 Topsoë,

entsprechend:

$R_1^2 Se_1^3 O_4^4 . H_6^3 O_3^3 . H_4^4 O_2^2 = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92}$, wie beob.,

und

4. $Mn Se O_4 . 5 H_2O$; v = 120,6 Pettersson; 123,4 Topsoë;

mit den vorhergehenden nach Topsoë triklin isomorph, und entsprechend der Formel:

$Mn_1^2 Se_1^3 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_6^6 O_3^3 = 22 \times \overline{5,52} = \underline{121,44}$, wie beob.

§ 19. Von Sulfaten mit $5 H_2O$ sind l. c. § 16 mitgetheilt, denen ich nun die von Thorpe und Watts gemachten Beobachtungen beifüge:

1. $Cu SO_4 . 5 H_2O$; v = 109,4 i. M. Schröder; 109,1 Filhol; 109,7 Kopp; 109,9 Joule und Playfair; v = 108,9 Pettersson; 110,9 Favre u. Valson; 109,3 Th. W. i. M. v = 109,6.
2. $Mn SO_4 . 5 H_2O$; v = 114,6 Pettersson; 115,3 Kopp; 114,6 Th. W. i. M. v = 114,8.

Das letztere wird nach Regnault durch Krystallisation zwischen 7° und 20° erhalten. Das Mangansalz hat wieder eine Stere mehr als das Kupfersalz; beide Volume lassen sich angenähert als Multipla von $\overline{5,52}$ betrachten; und zwar:

1. $Cu_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_6^3 O_3^3 . H_4^4 O_2^2 = 20 \times \overline{5,52} = \underline{110,04}$.
2. $Mn_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_6^6 O_3^3 = 21 \times \overline{5,52} = \underline{115,92}$.

Doch ist den Beobachtungen zu Folge das Volummaass dieser beiden Salze auf $\overline{5,47}$ etwa erniedrigt, denn $20 \times \overline{5,47} = 109,4$, wie beob. und $21 \times \overline{5,47} = 114,8$, wie beobachtet. Thorpe und Watts theilen nun noch die Beobachtungen Playfair's mit:

3. $CoSO_4 . 5H_2O$; v = 114,9 Playfair. (Durch Trocknen des Vitriols über Schwefelsäure.)

Es ist also das Kobaltsalz vollkommen isoster mit dem Mangansalz, nicht Kupfersalz; und

4. $MgSO_4 . 5H_2O$; v = 112,4 Playfair. (Durch Trocknen des Vitriols über Schwefelsäure.)
5. $ZnSO_4 . 5H_2O$; v = 113,8 Playfair. (Durch Kochen des Vitriols mit Alkohol.)

Das Mittel dieser beiden Werthe ist v = 113,1, und entspricht, sofern man die Beobachtungen für genau genug halten darf, einem Zustande, in welchem diese Salze nicht, wie der Kupfervitriol, drei Moleküle condensirtes Wasser enthalten, sondern nur zwei und ein halb Moleküle, nach der Formel

$R_2^4 S_2^4 O_8^8 . H_{10}^5 O_5^5 . H_{10}^{10} O_5^5 = 41 \times \overline{5,52} = \underline{226,32} = 2 \times 113,16$, wie beob.

Es ist hiernach in diesen Verbindungen die Hälfte des Wassers als condensirtes enthalten.

§ 20. Für $RSeO_4 . 6H_2O$ (R = Co, Cu) hat sich l. c. § 4 nach Pettersson's Beobachtungen direct und indirect das Volum v = 137,2 bis 138,4 ergeben, entsprechend

$R_1^2 Se_1^2 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_8^8 O_4^4 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}$, wie beob.

Ich habe l. c. § 25 richtig erkannt und nachgewiesen, dass das 2. und 3. Doppelmolekül Wasser ohne Condensation als $H_4^4 O_2^2$ in diesen Salzen enthalten ist. Aber für

das Nickelselenat mit $6H_2O$ hat sich l. c. § 6 aus Pettersson's Beobachtungen direct und indirect ergeben v = 132,5 bis 133,8, entsprechend

$$Ni_1^2 Se_1^2 O_4^4 . H_6^2 O_3^3 . H_6^6 O_3^3 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}, \text{ wie beob.}$$

Während also das Kobalt- und Kupfersalz nur $^1/_3$ des Wassers als condensirtes enthält, ist dasselbe in dem Nickelselenat mit $6H_2O$ zur Hälfte condensirt. Dasselbe Volum v = 134,0 (wie immer ein wenig zu gross) hat Topsoë für das tetragonale Nickelselenat mit $6H_2O$ beobachtet.

§ 21. Für die Sulfate mit $6H_2O$ hat sich l. c. § 7 und 8 für $RSO_4 . 6H_2O$ (R = Mg, Zn, Cu, Fe, Co) indirect ergeben v = 132,2 bis 133,8 entsprechend:

$$R_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_4^2 O_2^2 . H_8^8 O_4^4 = 24 \times \overline{5,52} = \underline{132,48}.$$

Direct lagen keine Beobachtungen vor. Thorpe und Watts haben nun für $MgSO_4 . 6H_2O$ beobachtet v = 131,5, welche Beobachtung mit dem indirect erhaltenen Werthe vereinbar ist.

§ 22. Aber für das entsprechende Mangansulfat mit $6H_2O$ hat sich l. c. § 11 aus dem Ammoniummangansulfat nach meinen Wägungen auf indirectem Wege ergeben v = 139,2. Dies Volum ist offenbar wieder um eine Stere grösser als das vorige, entsprechend der Volumconstitution:

$$Mn_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_2^1 O_1^1 . H_{10}^{10} O_5^5 = 25 \times \overline{5,52} = \underline{138,0}.$$

Das Doppelsulfat des Mangans ist gleichwohl mit den anderen Radical-Doppelsulfaten monoklin isomorph.

§ 23. Für das Nickelsulfat mit $6H_2O$ hat sich l. c. § 9 aus dem Kalium- und Ammonium-Doppelsalz indirect ergeben v = 130,4 bis 130,7. Damit dürfte wohl das von Topsoë für das monokline $NiSO_4 . 6H_2O$ direct beobachtete Volum v = 128,7 vereinbar sein. Es wird nach Marignac durch Krystallisation der Lösung bei 50° bis 70° erhalten. Thorpe u. Watts erhalten v = 129,5 für durch Krystallisation über 40° dargestelltes.

Für das tetragonale $NiSO_4 . 6H_2O$, welches nach

Marignac durch Krystallisation der Lösung bei 30° bis 40° erhalten wird, hat Topsoë bestimmt v = 126,7, entsprechend der Volumconstitution:

$Ni_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_6^3 O_3^3 . H_6^6 O_3^3 = 23 \times \overline{5,52} = \underline{126,96}$, wie beob.

Dem aus den monoklinen Doppelsalzen indirect erhaltenen Volum aber entspricht die Volumconstitution

$Ni_2^4 S_2^4 O_8^8 . H_{10}^5 O_5^5 . H_{14}^{14} O_7^7 = 47 \times \overline{5,52} = 259,44 = 2 \times \underline{129,7}$;

es enthält nur $2^1/_2$ Moleküle condensirtes Wasser, während das tetragonale deren drei enthält.

Ganz in Uebereinstimmung mit dem Gehalt von $2^1/_2$ Molekülen condensirten Wassers stehen nun auch die von Thorpe und Watts mitgetheilten Beobachtungen:

1. $MgSO_4 . 6H_2O$; v = 130,2 Playfair. Durch Krystallisation über 40°.
2. $ZnSO_4 . 6H_2O$; v = 129,9 Th. W.; 130,9 Playfair. Durch Krystallisiren über 40°.
3. $CoSO_4 . 6H_2O$; v = 130,3 Th. W. Durch Krystallisation bei etwa 25°.

Diese Verbindungen sind nach Marignac mit dem monoklinen $NiSO_4 . 6H_2O$ isomorph, und, wie man sieht, auch isoster.

Es ist sehr interessant, dass die Sulfate mit $6H_2O$ von Mg, Zn und Co, wenn sie bei erhöhter Temperatur dargestellt werden, das Wasser in ebenso verdichtetem Zustande enthalten, wie das Nickelsalz in den Doppelsalzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, während die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Doppelsulfate von R = Mg, Zn, Co, Cu, Fe das Wasser in minder condensirtem Zustande enthalten als das Nickelsalz (§ 21).

§ 24. Den Beobachtungen für die Vitriole mit $7H_2O$ (l. c. § 12) reihe ich nun die von Thorpe und Watts mitgetheilten an:

1. $NiSO_4 . 7H_2O$; v = 143,7 Pettersson; v = 144,3 Th. W.
2. $CoSO_4 . 7H_2O$; v = 143,5 Schröder; v = 143,3 Pettersson.

Diese Volume entsprechen der Volumconstitution

$R_1^2 S_1^2 O_4^4 . H_6^3 O_3^3 . H_6^3 O_4^4 = 26 \times \overline{5,52} = \underline{143,52}$, wie beob.

Aber für den Eisen-, Zink- und Magnesium-Vitriol mit $7 H_2O$, und auch anderweitig ebenso für den Kobaltvitriol ist beobachtet:

1. $FeSO_4 . 7 H_2O$; v = 146,6 Schröder; 147,3 Joule u. Playfair; 146,2 Buignet; 146,0 Filhol.
2. $CoSO_4 . 7 H_2O$; v = 146,1 Schiff: 146,5 Thorpe u. Watts.
3. $ZnSO_4 . 7 H_2O$; v = 146,7 Buignet; 146,9 Schröder; 146,1 Th. W.; 145·3 Holker.
4. $MgSO_4 . 7 H_2O$; v = 146,4 Schröder; 145,8 Pettersson; 147,0 Kopp; 146,0 Schiff; 146,9 Buignet; 146,2 Joule u. Playfair; 146,6 Th. W.

Diese Volume stimmen alle sehr genau überein; verdoppelt entsprechen sie der Normalstere $\overline{5{,}52}$ (l. c. § 20) und der Volumconstitution

$$R_2^4 S_2^4 O_8^8 . H_{10}^5 O_5^5 . H_{18}^{18} O_9^9 = 53 \times \overline{5{,}52} = 292{,}56 = 2 \times \underline{146{,}28},$$

wie beobachtet.

Sie enthalten $2^1/_2$ Moleküle condensirtes Wasser.

Ganz ebenso findet sich der Wassergehalt (l. c. § 13 u. 20) in dem Chromat mit $7 H_2O$:

$$Mg_2^4 Cr_2^6 O_8^8 . H_{10}^5 O_5^5 . H_{18}^{18} O_9^9 = 55 \times \overline{5{,}52} = 303{,}60 = 2 \times \underline{151{,}80};$$

boebachtet ist:

v = 151,0 Miss Abbot und v = 152,0 Bödeker.

Es stimmt damit auch das Kobaltselenat mit $7 H_2O$ überein, für welches Topsoë, wie immer etwas zu gross für die Selenate, beobachtet hat v = 153,7.

§ 25. Es lassen sich nun aus den vorstehenden Thatsachen einige für die Condensationen des Wassers geltende Regeln aufstellen.

I. In den bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Wassermolekülen ist an condensirtem Wasser enthalten:

In der Manganverbindung ein Molekül;

In der Radicalverbindung (R = Mg, Zn, Fe, Co, Cu) zwei Moleküle;

In der Nickelverbindung im Sulfat $2^1/_2$ Moleküle, im Selenat drei Moleküle.

a. Die Manganverbindung enthält ein Molekül condensirtes Wasser:

1. Im Selenat mit $2H_2O$ (§ 14) als
$Mn_1^2Se_1^3O_4^4.H_2^1O_1^1.H_2^2O_1^1$.
2. Im Kaliumdoppelsulfat mit $4H_2O$ (§ 17) als
$Mn_1^2S_1^2O_4^4.H_2^1O_1^1.H_6^6O_3^3$.
3. Im Ammoniumdoppelsulfat mit $6H_2O$ (§ 22) als
$Mn_1^2S_1^2O_4^4.H_2^1O_1^1.H_{10}^{10}O_5^5$.

b. Die Radicalverbindung (R = Mg, Zn, Fe, Co, Cu) enthält zwei Moleküle condensirtes Wasser:

1. Im Doppelchromat und Selenat mit $2H_2O$ (§ 14) als $R_1^2Cr_1^3O_4^4.H_4^2O_2^2$ u. $R_1^2Se_1^3O_4^4.H_4^2O_2^2$.
2. In den über Vitriolöl getrockneten Sulfaten mit $4H_2O$ (§ 17) als $R_1^2S_1^2O_4^4.H_4^2O_2^2.H_4^4O_2^2$.
3. In den Selenaten und Doppelselenaten mit $6H_2O$ (§ 20) als $R_1^2Se_1^3O_4^4.H_4^2O_2^2.H_8^8O_4^4$.
4. In den Doppelsulfaten mit $6H_2O$ (§ 21) als $R_1^2S_1^2O_4^4.H_4^2O_2^2.H_8^8O_4^4$.

c. Die Nickelverbindungen betreffend, sind solche mit $2H_2O$ und mit $4H_2O$ nicht auf ihr Volum untersucht.

Aber die Nickelverbindung enthält drei Moleküle condensirtes Wasser:

In den Selenaten und Doppelselenaten mit $6H_2O$ (§ 20) als $Ni_1^2Se_1^3O_4^4.H_6^3O_3^3.H_6^6O_3^3$, und im tetragonalen Sulfat mit $6H_2O$ (§ 23).

Sie enthält $2^1/_2$ Moleküle condensirtes Wasser:

In den Doppelsulfaten mit $6H_2O$ (§ 23) als
$Ni_2^4S_2^4O_8^8.H_{10}^5O_5^5H_{14}^{14}O_7^7$.

II. In den bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirenden Verbindungen mit $5H_2O$ enthält:

die Manganverbindung im Selenat und Sulfat zwei Moleküle condensirtes Wasser (§ 18 und 19) als $Mn_1^2Se_1^3O_4^4.H_4^2O_2^2.H_6^6O_3^3$ und $Mn_1^2S_1^2O_4^4.H_4^2O_2^2.H_6^6O_3^3$;

die Radicalverbindung (R = Fe, Co, Cu, Mg, Zn) enthält im Selenat und Sulfat drei Moleküle Wasser in condensirtem Zustande (§ 18 u. 19) als

$R_1^2Se_1^3O_4^4.H_6^3O_3^3.H_4^4O_2^2$ und
$R_1^2S_1^2O_4^4.H_6^3O_3^3.H_4^4O_2^2$.

Die Nickelverbindung mit $5H_2O$ ist nicht untersucht.

III. Unter den bei gewöhnlicher Temperatur mit $7H_2O$ krystallisirenden Verbindungen befindet sich kein Mangansalz.

Das Sulfat mit $7H_2O$ von R = Fe, Co, Mg, Zn enthält $2^1/_2$ Moleküle condensirtes Wasser (§ 24) als $R_2^4S_2^4O_8^8.H_{10}^5O_5^5.H_{18}^{18}O_9^9$.

Ebenso das $MgCrO_4.7H_2O$ u. $CoSeO_7.7H_2O$ (§ 24).

Die Nickelverbindung und unter Umständen auch die Kobaltverbindung mit $7H_2O$ (§ 24) enthalten drei Moleküle condensirtes Wasser als
$Ni_1^2S_1^2O_4^4.H_6^3O_3^3.H_8^8O_4^4$.

Die Vitriole und die entsprechenden Selenverbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Wassermolekülen enthalten, wie man sieht, in der Regel ein halbes oder ein ganzes Molekül Wasser mehr condensirt, als die entsprechenden Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Wassermolekülen.

Die bei höheren Temperaturen auskrystallisirten, oder durch Kochen mit Alkohol, oder durch theilweises Entwässern in der Wärme, oder durch Fällung der Vitriollösung mit Vitriolöl oder concentrirter Schwefelsäure erhaltenen mannigfaltigen Hydrate bieten natürlich nicht mehr so einfache Beziehungen dar.

Die Anzahl der verdichteten Wassermoleküle steht in keinem directen Verhältniss zur chemischen Zusammensetzung; sie beträgt 1, 2, $2^1/_2$ und 3 Moleküle, und kann nicht etwa auf Basis und Säure vertheilt werden; sie scheint für jede Art von Substanz in specifischer Weise abhängig von der Art und der Temperatur der Präparation. Für die bei gewöhnlicher Temperatur, also unter gleichen Umständen krystallisirenden Substanzen haben sich sehr constante Beziehungen herausgestellt.

§ 26. Nachdem es nun gelungen ist, in dieser am ausführlichsten untersuchten grossen Gruppe der Sulfate, Chro-

mate und Selenate der Metalle der Magnesiumreihe in der Volumconstitution des Wassers sehr bestimmte und klare Regeln zu erkennen, wird es nicht mehr schwierig sein, dem Verständniss des Wasservolums auch in anderen gewässerten Salzen näher zu treten. Hier will ich vorläufig nur erwähnen, dass das Wasser nicht selten auch ganz ohne Condensation als $H_2^2O_1^1$ vorkommt, z. B. im Glaubersalz und dem entsprechenden Chromat und Selenat, deren Volumconstitution den Formeln entspricht:

$Na_2^4S_1^3O_4^4 . H_{20}^{20}O_{10}^{10} = 40 \times \overline{5,52} = \underline{220,8};$
beob. v = 219,3 Joule und Playfair.
220,2 Schiff.
219,0 Buignet.
221,3 Favre und Valson.

$Na_2^4Se_1^3O_4^4 . H_{20}^{20}O_{10}^{10} = 41 \times \overline{5,52} = \underline{226,32};$
beob. v = 228,8 Pettersson.

$Na_2^4Cr_1^3O_4^4 . H_{20}^{20}O_{10}^{10} = 41 \times \overline{5,52} = \underline{226,32};$
beob. v = 230,7 Miss Abbot.

Ebenso in dem § 5 schon als Beispiel angeführten Berylliumsulfat u. s. f. Mit dem Volum des Eises, also mit einem Volum, das mehr als 3 Steren entspricht, dürfte das Wasser sich wohl nur in Verbindungen finden, welche über 0° keinen Bestand mehr haben.

§ 27. Schon mehrfach habe ich erwähnt, dass, wie es theoretisch von vornherein nicht anders zu erwarten ist, die Stere $\overline{5,52}$ in engen Grenzen regelmässige Modificationen erfährt. Der Werth $\overline{5,52}$, wie ich ihn bisher theoretisch benutzt habe, ist nur als eine erste Annäherung an die Wahrheit aufzufassen, wie gross diese Annäherung immerhin schon erscheinen mag.

Ich muss nun zum Schlusse noch auf einige Regelmässigkeiten in der Modification der Stere aufmerksam machen. Es können dazu natürlich nur solche Verbindungen benutzt werden, deren Volume als scharf bestimmt erachtet werden können, zu welchen diejenigen aller durch Entwässerung erhaltenen Verbindungen vorerst nicht zu rechnen sind.

Solcher Regelmässigkeiten in der Modification der Stere stellen sich bereits mit Bestimmtheit zwei heraus.

I. Das Volummaass oder die Stere der Selenate ist sehr wenig, aber doch etwas grösser als das Volummaass oder die Stere der Sulfate. Belege hierfür sind:

1. Zunächst mache ich darauf aufmerksam, dass die entsprechenden Selenate und Sulfate für jedes Se-S um eine Stere differiren (l. c. § 21). Aber Pettersson hat schon durch seine sorgfältigen Untersuchungen der Alaune festgestellt, dass sich ein Selensäurealaun vom entsprechenden Schwefelsäurealaun für jedes Se-S im Volum um 6,... unterscheidet. Hätten sie völlig gleiches Volummaass, so müssten sie sich um 5,5... für jedes Se-S im Volum unterscheiden.

2. Für $K_2RSe_2O_8.6H_2O$ hat Pettersson i. M. beob.:
$v = 210{,}2$ (l. c. § 4)
„ $K_2RS_2O_8.6H_2O$ desgl. $v = 198{,}1$ (l. c. § 7)
die Differenz ist für 2 (Se-S) = $12{,}1 = 2 \times 6{,}0$

3. Für $Am_2RSe_2O_8.6H_2O$ hat Pettersson i. M. beob.:
$v = 219{,}3$ (l. c. § 5)
„ $Am_2RS_2O_8.6H_2O$ desgl. $v = 207{,}3$ (l. c. § 8)
die Differenz ist für 2 (Se-S) = $12{,}0 = 2 \times 6{,}0$

4. Für $RSeO_4.5H_2O$ ist beob. $v = 115{,}7$ bis $116{,}2$ (§ 18).
„ $MnSO_4.5H_2O$ „ „ $v = 114{,}6$ „ $115{,}3$ (§ 19).
Das Volum des Selenats ist etwas grösser.

5. $K_2{}^6Se_1{}^3O_4{}^4$ berechnet sich mit der Normalstere = $13 \times \overline{5{,}52} = 71{,}76$ und ist beobachtet $v = 71{,}8$ bis $72{,}4$; also etwas grösser.

6. $K_2{}^6S_1{}^2O_4{}^4$ berechnet sich mit der Normalstere = $12 \times \overline{5{,}52} = 66{,}24$ und ist beobachtet $v = 65{,}3$ bis $66{,}3$, i. M. = $65{,}6$; also etwas kleiner.

Alle diese und viele ähnliche Thatsachen setzen es ausser Zweifel, dass die Stere der Sulfate eine etwas kleinere ist, als die Stere der entsprechenden Selenate.

Da sich auf die Differenz Se — S = 6,... in 1, 2 und 3

auch der Werth der Vergrösserung wirft, welche bei etwas grösserer Stere den gemeinschaftlichen Elementen des Selenats und Sulfats zukommt, und die Differenz doch nur 6,... statt 5,5... ist, so sieht man, dass die Stere der Selenate nur um sehr weniges grösser sein kann, als die Stere der Sulfate.

II. Das Volummaass oder die Stere einer Ammoniumverbindung ist um sehr weniges grösser als das Volummaass oder die Stere der entsprechenden Kaliumverbindung.

Hätten die entsprechenden Ammonium- und Kaliumverbindungen genau gleiches Volummaass oder gleiche Steren, so müsste sich $Am_4^{15} - K_4^{12}$ um drei Steren, also $Am_2 - K_2$ müssten sich um $^3/_2 \times \overline{5{,}52} = \underline{8{,}28}$ im Volum unterscheiden. Aber die beobachteten Volumunterschiede sind immer etwas grösser als 8,28. In der That ist:

1. $Am_2SeO_4 = 81{,}5$ Pettersson (§ 6)
   $K_2SeO_4 = 71{,}8$ „ (§ 4)
   $Am_2 - K_2 = 9{,}7$

2. $Am_2CrO_4 = 80{,}4$ i. M. (§ 6)
   $K_2CrO_4 = 71{,}5$ i. M. (§ 4)
   $Am_2 - K_2 = 8{,}9$

3. $Am_2SO_4 = 74{,}7$ i. M. (§ 6)
   $K_2SO_4 = 65{,}6$ i. M. (§ 4)
   $Am_2 - K_2 = 9{,}1$

4. $Am_2RSe_2O_8.6H_2O = 219{,}3$ i. M. Pettersson (l. c. § 5)
   $K_2RSe_2O_8.6H_2O = 210{,}2$ i. M. „ (l. c. § 4)
   $Am_2 - K_2 = 9{,}1$

5. $Am_2RS_2O_8.6H_2O = 207{,}3$ i. M. Pettersson
   $= 208{,}6$ i. M. Schröder (l. c. § 8)
   $K_2RS_2O_8.6H_2O = 198{,}1$ i. M. Pettersson
   $= 197{,}5$ i. M. Schröder (l. c. § 7)
   $Am_2 - K_2 = 9{,}2$ Pett. bis 11,1 Schröder.

Stets ist die beobachtete Differenz etwas grösser, als der

berechnete Werth, weil das Volummaass der Ammoniumverbindung etwas grösser ist, als das der entsprechenden Kaliumverbindung.

§ 28. Man sieht aus dem Vorstehenden, dass es noch lange nicht an der Zeit ist, irgend eine Beobachtung theoretisch verbessern zu wollen; vorerst haben wir aus guten Beobachtungen lediglich nur noch zu lernen.

Benutzt man jedoch die zuverlässigsten Beobachtungen, um daraus für die, bestimmten Gruppen zu Grunde liegende Stere einen noch etwas genaueren Werth zu ermitteln, als den bei der ersten Näherung allgemein angenommenen Durchschnittswerth $\overline{5,52}$, so ergiebt sich:

1. Für Kaliumsulfat und die Kaliumdoppelsulfate die Stere 5,49; noch schärfer $\overline{5,47}$.
2. Für Ammoniumsulfat und die Ammoniumdoppelsulfate die Stere $\overline{5,54}$.
3. Für Kaliumchromat die Stere $\overline{5,52}$.
4. Für Kaliumselenat und die Kaliumdoppelselenate die Stere $\overline{5,53}$.
5. Für Ammoniumselenat und die Ammoniumdoppelselenate die Stere $\overline{5,55}$.

Mit diesen Steren berechnen sich dann die sicher genau beobachteten Volume auch genau. In der That ist hiernach:

1. Kaliumsulfat $= K_2^6 S_1^2 O_4^4 = 12 \times \overline{5,49} = \underline{65,88}$; beob. 65,3 bis 66,3; i. M. $\underline{65,6}$ (§ 4) $= 12 \times \overline{5,47}$.
2. Kaliumdoppelsulfate mit $6 H_2O =$ $K_2^6 R_1^2 S_2^4 O_8^8 . H_4^2 O_2^2 . H_8^6 O_4^4 = 36 \times \overline{5,49} = \underline{197,64}$; beob. ist i. M. aus 11 Beobachtungen, wovon 7 von mir, 2 von Joule u. Playfair und 2 von Petterss., $v = \underline{197,7}$ (l. c. § 7).
3. Ammoniumsulfat $= Am_4^{15} S_2^4 O_8^8 = 27 \times \overline{5,54} = 149,58 = 2 \times \underline{74,79}$; beob. 74,3 bis 75,0; i. M. $v = \underline{74,7}$ (§ 6).

4. Ammoniumdoppelsulfate mit $6H_2O$ = $Am_4^{15}R_2^4S_4^8O_{16}^{16}.H_8^4O_4^4.H_{16}^{16}O_8^8 = 75 \times \overline{5,54} = 416,28 = 2 \times 208,14$; beob. ist i. M. aus 10 Beobachtungen, wovon 7 von mir, eine von Joule und Playfair und 2 von Pettersson, $v = \underline{208,4}$ (l. c. § 8).
5. Kaliumchromat = $K_2^6Cr_1^3O_4^4 = 13 \times \overline{5,52} = \underline{71,76}$; beob. 71,3 bis 71,7 (§ 4).
6. Kaliumselenat = $K_2^6Se_1^3O_4^4 = 13 \times \overline{5,53} = \underline{71,89}$; beob. 71,8 bis 72,4 (§ 4).
7. Kaliumdoppelselenate mit $6H_2O$ = $K_2^6R_1^2Se_2^6O_8^8.H_4^2O_2^2.H_8^8O_4^4 = 38 \times \overline{5,53} = \underline{210,14}$; beob. i. M. von Pettersson $v = 210,2$ (l. c. § 4).
8. Ammoniumselenat = $Am_4^{15}Se_2^6O_8^8 = 29 \times \overline{5,55} = 160,95 = 2 \times 80,47$; beob. 81,4 Pettersson (§ 6).
9. Ammoniumdoppelselenate mit $6H_2O$ = $Am_4^{15}R_2^4Se_4^{12}O_{16}^{16}.H_8^4O_4^4.H_{16}^{16}O_8^8 = 79 \times \overline{5,55} = 438,45 = 2 \times \underline{219,22}$; i. M. beob. von Pettersson $v = \underline{219,3}$ (l. c. § 5).

Es scheint hiernach, dass es das wasserfreie Salz vorzugsweise ist, welches dem Doppelsalz seine Stere aufprägt, und dass das wasserhaltige Salz der Magnesiumreihe, welches mit dem Kalium- oder Ammoniumsalz u. s. w. zusammenkrystallisirt, seine ohnehin nur sehr wenig abweichende Stere derjenigen des wasserfreien Salzes accommodirt. Vielleicht findet auch eine gegenseitige Accommodation der Stere statt; aber es lässt sich dies noch nicht feststellen, weil die Volume der in den Doppelsalzen enthaltenen gewässerten Radicalverbindungen für sich noch nicht scharf genug festgestellt sind.

§ 29. Noch andere Modificationen der Stere sind angedeutet. Im Kupfervitriol, Kobaltvitriol und Manganvitriol mit $5H_2O$ z. B. scheint die Stere, wie im Kaliumsulfat, auf etwa $\overline{5,47}$ erniedrigt (§ 19). Aber es liegen für keine Gruppe hinreichend genaue und zahlreiche Beobachtungen vor, um daraus, wie für die oben erwähnten Gruppen, schon jetzt eine Regel entnehmen zu können.

Die vorgelegten Beispiele genügen, um zu zeigen, dass die entwickelte Theorie in vollkommen folgerichtiger Weise genaue Beobachtungen auch genau wiederzugeben geeignet ist; und dies ist eine Forderung, die man einer Theorie, wenn sie brauchbar sein soll, unter keiner Bedingung erlassen kann.

Karlsruhe, den 18. August 1880.

Ueber Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole;

von

Dr. A. Hantzsch.

Der Monomethyläther des Hydrochinons lässt sich bekanntlich nicht aus Paramidoanisol gewinnen, da die Salze des durch Salpetrigsäure-Anhydrid gebildeten Paradiazoanisols durch Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung in Hydrochinon und Methylalkohol gespalten werden.[1])

Das Verhalten der entsprechenden Aethylverbindung zu studiren, war zunächst der Zweck vorliegender Untersuchung. Gelang es, aus Paramidophenetol Paraoxyphenetol zu erhalten, so sollte ferner versucht werden, letzteres durch die Einwirkung von Chloroform in alkalischer Lösung in das Aldehyd $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\CHO\end{matrix}$ überzuführen. Aus diesem konnte möglicherweise das Paraoxysalicylaldehyd selbst erhalten werden, welches sich aus Hydrochinon direct nicht gewinnen lässt. Die hierauf bezüglichen Versuche haben zugleich zur Darstellung einiger verwandter Aldehyde geführt. Endlich ist das Verhalten derselben gegenüber Oxydations- und Re-

[1]) Kolbe, org. Chem. IIIa, 421.

ductionsmitteln studirt worden, um die zugehörigen Säuren und Alkohole zu isoliren.

Bei der Untersuchung musste ich von den Salzen des Paradiazophenetols ausgehen, und zwar habe ich zunächst das

Paradiazophenetolchlorid, $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\ (1)\\NNCl\ (4)\end{matrix}$

isolirt.

Salzsaures Paramidophenetol wird fein gepulvert mit der zu vollständiger Lösung nicht ganz hinreichenden Menge von absolutem Alkohol übergossen und unter Abkühlung durch Eis Salpetrigsäure-Anhydrid eingeleitet. Wenn sich die Amidoverbindung völlig gelöst hat, und die Flüssigkeit stark nach Aethylnitrit riecht, wird das gebildete Paradiazophenetolchlorid aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von absolutem Aether als ein schweres braunes Oel gefällt, das nur schwierig in einer Kältemischung von Eis nnd Kochsalz zu langen, gelblich gefärbten Nadeln erstarrt, die an der Luft bald wieder zerfliessen, und sich bei erhöhter Temperatur leicht zersetzen. Dieses Salz ist wegen seiner geringen Beständigkeit zur Gewinnung der Oxyverbindung viel weniger geeignet, als das Sulfat.

Paradiazophenetolsulfat, $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\ (1)\\NNOSO_2OH\ (4)\end{matrix}$

erhält man sehr leicht, ohne dass es nöthig ist, erst das Chlorid zu isoliren, wenn man die mit salpetriger Säure gesättigte alkoholische Lösung des letzteren vorsichtig mit chemisch reiner Schwefelsäure versetzt, die man zweckmässig, um zu starke Erwärmung zu vermeiden, vorher mit ungefähr dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt hat. Hierbei scheidet sich das Sulfat grösstentheils als ein feiner Krystallbrei ab, der sich durch Zusatz von etwas Aether noch vermehrt. Nach dem Abfiltriren desselben durch Glaswolle setzen die dunkel gefärbten Mutterlaugen bei längerem Stehen und besonders reichlich in einer Kältemischung noch beträchtliche Mengen desselben Salzes ab, das sich in Folge seiner langsameren Ausscheidung durch besonders schöne

Krystallisation und Reinheit auszeichnet. Wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, bildet es blendend weisse, feine lange Nadeln, die sich äusserst leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen. Auf dem Platinbleche erhitzt, brennt es unter schwachem Zischen und unter Zurücklassung eines braunschwarzen voluminösen Rückstandes ab. Das rein weisse Salz lässt sich Monate lang fast unverändert aufbewahren, und nimmt nur allmählich eine schwach röthliche Färbung an; unreinere Präparate zersetzen sich aber in kurzer Zeit.

Paraoxyphenetol (Hydrochinonmonäthyläther), $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\ (1)\\OH\ (4)\end{matrix}$.

Zehn bis zwanzig Gramm des Diazophenetolsulfates werden mit 1—1½ Liter Wasser, dem man ungefähr 100 Ccm. Schwefelsäure zugesetzt hat, am Rückflusskühler zwei bis drei Stunden lang gekocht. Das in nicht zu bedeutender Menge gebildete Harz bleibt beim Filtriren der braungelb gefärbten Flüssigkeit zum grössten Theile auf dem Filter. Zu seiner vollständigen Abscheidung muss man aber mit Aether ausschütteln, was bei der relativ leichten Löslichkeit des Paraoxyphenetols in Wasser mindestens dreimal zu wiederholen ist. Wird der Aether aus der abgehobenen ätherischen Schicht abdestillirt, so bleibt ein brauner, meist erstarrender Rückstand, der mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekocht wird. Filtrirt man wieder heiss ab, so bleibt das Harz vollständig auf dem Filter zurück; die durchlaufende Flüssigkeit trübt sich bei gehöriger Concentration sofort milchig durch das ölig ausgeschiedene Oxyphenetol. Diese Oeltröpfchen setzen sich beim Erkalten als röthliche kleine Kugeln am Boden des Gefässes ab, und nach mehrstündigem ruhigen Stehenlassen ist die ganze Flüssigkeit von breiten, sehr dünnen atlasglänzenden Blättern von chemisch reinem Paraoxyphenetol erfüllt.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

1) 0,2286 Grm. Substanz ergaben 0,5807 Grm. CO_2 und 0,1537 Grm. H_2O, enthielten also 69,29 % C und 7,47 % H.

2) 0,1953 Grm. Substanz ergaben 0,4964 Grm. CO_2 und 0,1305 Grm. H_2O, enthielten also 69,38 % C und 7,42 % H.

Für $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$ =	C_8	= 96	berechnet C	=	69,56
	H_{10}	= 10		H	=	7,25
	O_2	= 32		O	=	23,19
		138				100,00

Gefunden	1) C = 69,29		2) C = 69,38	
	H = 7,47		H = 7,42	

Das äthylirte Hydrochinon schmilzt bei 66° zu einer farblosen Flüssigkeit, und siedet bei 760 Mm. zwischen 246° und 247°. Schon in kaltem Wasser löst es sich merklich, leicht in heissem, sowie auch in Alkohol und Aether. Doch ist seine Löslichkeit in Wasser immerhin geringer als die des Hydrochinons. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig; doch kann man seine wässrige Lösung ohne bedeutende Verluste auf dem Wasserbade concentriren und zur Trockne eindampfen.

Kocht man es kurze Zeit unter Zusatz von etwas Alkohol mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, so liefert es unter Bildung von Jodäthyl Hydrochinon, welches durch Sublimation gereinigt sich durch den Schmelzpunkt 169°, die grüne Färbung und Entstehung von Chinhydron durch Eisenchlorid und alle sonstigen Eigenschaften als solches erweist.

Dagegen ist das Einwirkungsproduct von concentrirtem Jodwasserstoff, oder von Chlorwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre bei höheren Temperaturen eine schwarze kohlige Masse, die keine Spur von Hydrochinon enthält.

Aethyl-Paraoxysalicylaldehyd, $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\CHO\end{matrix}$.

Die Thatsache, dass das Hydrochinon durch Chloroform bei Gegenwart von freiem Alkali kein Aldehyd, sondern nur harzartige Producte liefert, hat zweifellos seinen Grund in der leichten Zerstörbarkeit der sich zunächst bildenden Alkaliverbindung $C_6H_4\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$; es bestand somit eine gewisse

Wahrscheinlichkeit für das Gelingen der Chloroformreaction bei einem Körper, welcher den Eintritt nur eines Metallatomes für Wasserstoff gestattet, und den die Aethoxylgruppe vor der verharzenden Wirkung des Alkalis theilweise bewahrt. In der That tritt denn auch ein beträchtlicher Theil Oxyphenetol unter Bildung von Aethylparaoxysalicylaldehyd in Reaction:

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + CHCl_3 + 4\,NaOH = C_6H_2\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\\CHO\end{matrix} + 3\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Am vortheilhaftesten operirt man im Allgemeinen ebenso, wie bei der Darstellung des Salicylaldehyds aus Phenol verfahren wird.[1]) Man löst hiernach 20 Grm. reines Natriumhydrat in 30—35 Grm. Wasser, schüttet etwas weniger als 14 Grm. Paraoxyphenetol hinzu, erwärmt das Kölbchen, in dem sich diese Mischung befindet, am Rückflusskühler im Wasserbade möglichst rasch auf 60° und lässt durch einen Tropftrichter 15 Grm. Chloroform in kleinen Tropfen, aber continuirlich und unter fortwährendem Umschwenken des Kölbchens, zufliessen. Die anfangs durch die nicht zu vermeidende Verharzung des Oxyphenetols geschwärzte Flüssigkeit bläht sich schon nach dem Zusatze etlicher Tropfen Chloroform schaumig auf, und nach dem Zutröpfeln der Gesammtmenge ist sie in einen lockeren Brei von feinen, gelben Schüppchen verwandelt, welche dem Jodblei ähneln und aus der Natriumverbindung des entstandenen Aldehydes bestehen. Zeigt sich dann im Kühler noch keine Condensation von Chloroformdämpfen, so muss noch eine kleine Menge desselben zugegeben werden, bis eine solche auftritt. Alsdann verdünnt man mit so viel Wasser, dass sich alles zu einer dunklen, aber klaren Flüssigkeit löst, und erhitzt noch eine halbe Stunde im kochenden Wasserbade. Man wendet darauf den Kühler, destillirt zuerst die geringe Menge vom überschüssigen Chloroform ab, setzt dann verdünnte Schwefelsäure im Ueberschusse zu, um die Natriumverbindung zu zerlegen, und destillirt. Mit den Wasserdämpfen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 824 ff.

geht ein gelbes Oel über, welches im Kühler krystallinisch erstarrt. Zur völligen Reinigung wird die gesammte übergegangene Flüssigkeit, ebenso wie der feste Körper, mit Aether aufgenommen, und diese ätherische Lösung mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem Natriumsulfit tüchtig zusammengeschüttelt. Nach wenigen Minuten scheidet sich unter merklicher Erwärmung die schwefligsaure Verbindung:

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CH(OH)SO_2ONa\end{cases}$$

als weisser fettartiger Brei ab.

Filtrirt man ab, wäscht mit Aether so lange aus, bis derselbe farblos abläuft, und erhitzt die Masse dann in einem Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure, so zerlegt sich die Verbindung, es entwickelt sich stromweise Schwefligsäureanhydrid, und das Aldehyd geht vollkommen rein mit den Wasserdämpfen über; im vorgelegten Kühler erstarrt es in deutlichen Krystallen.

Die Analysen kennzeichnen es als das einfach äthylirte Aldehyd der Paraoxysalicylsäure.

1) 0,1611 Grm. Substanz ergaben 0,3850 Grm. CO_2 und 0,0950 Grm. H_2O, enthielten somit 65,17 % C und 6,55 % H.

2) 0,2970 Grm. Substanz ergaben 0,7044 Grm. CO_2 und 0,1644 Grm. H_2O, enthielten somit 64,67 % C und 6,15 % H.

Für $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CHO\end{cases}$	berechnet	C_9	=	108	=	65,06
		H_{10}	=	10	=	6,02
		O_3	=	48	=	29,92
				166		100,00
Gefunden	1)	C	=	65,17		
		H	=	6,55		
	2)			64,67		
				6,15		

Dieses Aldehyd besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; es bildet kurze, dicke, anscheinend fast rechtwinklige, gelbe Prismen mit schiefer Endfläche. In Wasser ist es kaum löslich, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w., aus welchen Lösungsmitteln man es beim langsamen Verdunsten derselben in den erwähnten schönen, oft ziemlich grossen Krystallen erhält. Bei

51,5° schmilzt es zu einer gelben, bei 230° siedenden Flüssigkeit, die sich aber schon weit unter ihrem Siedepunkte merklich verflüchtigt. Sehr leicht ist es, wie schon bemerkt, mit Wasserdämpfen flüchtig. Für sich hat es einen schwach brennenden, in Lösungen einen sehr scharfen Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur und in ganz trocknem Zustande ist es vollkommen geruchlos, eine Eigenschaft, die wegen seiner nahen Verwandtschaft mit dem Vanillin erwähnenswerth ist. Erwärmt man es mit Wasser, so riecht es in kleinen Mengen ziemlich angenehm aromatisch, aber durchaus nicht vanilleähnlich, in grösseren aber unangenehm kratzend; seine Dämpfe reizen zum Husten.

Als Phenolaldehyd vereinigt es wie das Salicylaldehyd die Eigenschaften eines Aldehyds mit denen eines Phenols. Es wird durch Eisenchlorid selbst in der sehr verdünnten wässrigen Lösung intensiv violett gefärbt, und liefert als Phenol mit den Alkalien gelbe, wohl krystallisirende Verbindungen, welche sich durch ihre bedeutende Färbekraft auszeichnen, und von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden. Als Aldehyd reducirt es, obwohl schwierig, ammoniakalische Silberlösung, indem sich ein glänzender Silberspiegel abscheidet. Schmilzt man es mit Kalihydrat im Silbertiegel, so erhält man Paraoxysalicylsäure vom Schmelzpunkt 196°, deren Identität mit der aus Paradiazosalicylsäure dargestellten hierdurch erwiesen ist.[1])

Die Ausbeute an chemisch reinem, nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellten Aldehyd beträgt meist 40 %, selten 45 % der theoretischen Menge. Das übrige Oxyphenetol wird grösstentheils in ein pechartiges Harz umgesetzt, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen zurückbleibt. Alle Abänderungen der Reactionsbedingungen ergeben keine bessere Ausbeute, und es gelingt niemals, die ganze Menge des Paraoxyphenetols in das Aldehyd zu verwandeln. Unverändertes Aethylhydrochinon ist hauptsächlich in dem ersten Destillate des Aldehyds mit Wasserdämpfen enthalten, und bedingt deshalb die Reinigung des letzteren

[1]) Goldberg, dies. Journ. [2] 19, 359.

durch saures Natriumsulfit, indem das Aethylhydrochinon dann in dem Aether zurückbleibt. Neben ihm ist aber, allerdings nur in sehr geringer Menge, ein fremder Körper vorhanden, der sich ebenfalls nicht mit saurem Natriumsulfit verbindet und in Gestalt kleiner, gelber, scharf schmeckender Oeltröpfchen sehr leicht übergeht, sobald man diesen Rückstand nochmals mit Wasserdämpfen destillirt. Diese Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren zu bringen war, konnte wegen ihrer sehr geringen Menge nicht näher untersucht werden; doch dürfte sie wohl das Isomere des genauer untersuchten Aldehyds sein.

Aus dem Aethyl-Oxysalicylaldehyd durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren das Aethyl abzuspalten, und so zu dem Paradioxybenzaldehyd zu gelangen, schien in Hinsicht auf das Verhalten zahlreicher, ähnlich constituirter ätherartiger Verbindungen, vor allem des Paraoxyphenetols selbst, keine Schwierigkeiten zu bieten.

Um so bemerkenswerther ist, dass das Paraoxyphenetol das Aethyl in Folge des Eintritts der Aldehydgruppe sehr energisch festhält. Es gelingt nicht durch Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoff von den verschiedensten Concentrationsgraden, auch nicht durch Erhitzen mit den betreffenden Säuren im zugeschmolzenen Rohre von 120° bis auf 200° aus dem Aldehyd das Aethyl abzuspalten, sondern man erhält bei Anwendung verdünnter Säuren und niederer Temperaturen die ursprüngliche Verbindung fast unverändert wieder, oder es tritt durch concentrirte Säuren, namentlich durch Jodwasserstoff, und bei höherer Temperatur totale Zerstörung des Moleküls unter Bildung schwarzer, kohliger Massen ein, denen keine Krystalle abzugewinnen sind.

Die Resultatlosigkeit dieser Versuche konnte möglicherweise bedingt sein durch die Anwesenheit der einen Hydroxylgruppe, welche bekanntlich oft die Ursache weitgehender Zersetzungen ist. Es war deshalb anzunehmen, dass letztere vermieden werden könnten, und dass das Aethyl leichter zu entfernen wäre, sobald der Wasserstoff des Hydroxyls durch eine beständigere Gruppe vertreten sei, und die so erhaltene neue Verbindung den obigen Einwirkungen

ausgesetzt würde. In dieser Voraussetzung habe ich die Acetylirung des Aldehyds vorgenommen.

Aceto-Aethyl-Paraoxysalicylaldehyd, $C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\OC_2H_5\\CHO\end{matrix}$,

lässt sich nicht, wie die entsprechende Salicylverbindung[1]), durch die Einwirkung von Acetylchlorid, sondern nur durch mehrstündiges Erhitzen des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid erhalten. Beim Stehenlassen der Reactionsflüssigkeit an der Luft scheidet sich die Acetverbindung allmählich in langen spiessigen Nadeln, beim Eingiessen in Wasser in kugelartigen Aggregaten ab. Ganz rein erhält man sie durch Destillation mit Wasserdämpfen als feine, schneeweisse Krystallnädelchen; sie besitzt die procentale Zusammensetzung, welche das acetylirte Aldehyd erfordert.

1) 0,2400 Grm. Substanz ergaben 0,5566 Grm. CO_2 und 0,1246 Grm. H_2O, enthielten somit 63,25 % C und 5,75 % H.

2) 0,2545 Grm. Substanz ergaben 0,5908 Grm. CO_2 und 0,1394 Grm. H_2O, enthielten somit 63,40 % C und 6,08 % H.

Für $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OCOCH_3\\CHO\end{matrix}$ berechnet	C_{11}	=	132	=	63,46
	H_{12}	=	12	=	5,77
	O_4	=	64	=	30,77
			208		100,00

Gefunden 1) C = 63,25 % 2) C = 63,40 %
H = 5,75 „ H = 6,08 „

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 69°, er siedet unter partieller Zersetzung über 285°. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gegenüber Wasser, Alkohol und Aether verhält er sich wie seine Muttersubstanz, unterscheidet sich von ihr aber durch seine viel geringere Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Die Acetylgruppe ist nur lose gebunden, und die Umsetzung:

$$C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OCOCH_3\\CHO\end{matrix} + H_2O = HO.COCH_3 + C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\CHO\end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 313.

wird nicht nur durch kochende Alkalien bewirkt, sondern, allerdings unter partieller Verkohlung, schon durch concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, und auch durch anhaltendes Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren.

Wegen dieses Verhaltens schlugen denn auch die Versuche fehl, aus diesem Atomcomplexe das Aethyl abzuspalten. Schliesst man nämlich das vorliegende Aldehyd mit Halogenwasserstoffsäuren ein, und wendet man dabei auch die verschiedensten Mengen, Concentrationsverhältnisse und Temperaturen an, so verläuft doch der Process hier nie in der gewünschten Weise:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\OC_2H_5\\CHO\end{matrix} + HCl = C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\OH\\CHO\end{matrix} + C_2H_5Cl,$$

sondern stets so, dass der ursprüngliche Körper zurückgebildet wird:

$$C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\OC_2H_5\\CHO\end{matrix} + H_2O = HOCOCH_3 + C_6H_3\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\\CHO\end{matrix}.$$

Es war also auch auf diesem Umwege nicht möglich, das Aldehyd der Paraoxysalicylsäure zu erhalten.

Diäthyl-Paraoxysalicylaldehyd, $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\\CHO\end{matrix}$.

Entsprechend der Schwierigkeit, das Aethyl aus dem Atomcomplexe zu entfernen, lässt sich ein zweites Alkoholradical mit grosser Leichtigkeit in denselben einführen.

Löst man das Aldehyd $C_6H_3\begin{matrix}CHO\\OH\\OC_2H_5\end{matrix}$ unter Erwärmen in der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge, so scheidet die Flüssigkeit beim Erkalten breite, fast goldgelbe Blätter der Aldehydkaliumverbindung aus, wobei, wenn die Kalilösung sehr concentrirt angewandt wurde, die ganze Masse erstarrt. Fügt man derselben dann noch etwas absoluten Alkohol und ein wenig mehr als die berechnete Menge Aethyljodid zu, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umsetzung

langsam statt; erhitzt man am Rückflusskühler im Wasserbade, so ist sie unter Abscheidung reichlicher Mengen von Jodkalium bereits in einer Stunde vollendet.

Die neu entstandene Verbindung fällt durch Wasserzusatz in einem für die meisten Verwendungen genügend reinen Zustande aus. Ein chemisch reines Präparat, mit welchem die folgenden Bestimmungen ausgeführt wurden, entsteht durch Destillation dieses Productes mit sehr verdünnter Natronlauge, welche neben anderen Verunreinigungen auch die geringen Mengen von unverändertem monoäthylirtem Aldehyd zurückhält.

1) 0,2060 Grm. Substanz ergaben 0,5126 Grm. CO_2 und 0,1320 Grm. H_2O, enthielten somit 67,87 % C und 7,01 % H.

2) 0,2272 Grm. Substanz ergaben 0,5667 Grm. CO_2 und 0,1434 Grm. H_2O, enthielten somit 67,94 % C und 7,01 % H.

	OC_2H_5	C_{11}	= 132	=	68,04 %
Für C_6H_3	OC_2H_5 berechnet	H_{14}	= 14	=	7,22 „
	CHO	O_3	= 48	=	24,74 „
			194		100,00

Gefunden 1) C = 67,87 2) C = 67,94
H = 7,01 H = 7,01

Das Diäthylparaoxysalicylaldehyd, nach der angegebenen Weise gereinigt, bildet feine, strahlig gruppirte weisse Nädelchen, welche bei 60° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 760 Mm. Barometerstand zwischen 280°—285° sieden. Bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geruchlos, zeigt es beim Erwärmen mit Wasser einen von dem der monoäthylirten Verbindung deutlich verschiedenen Geruch. Mit Wasserdämpfen geht es schwieriger als dieses, leichter als das acetylirte Aldehyd über, in Bezug auf sein Verhalten gegen Lösungsmittel gleicht es beiden vollkommen.

Verhalten der Aldehyde gegen Oxydationsmittel.

Oxydationsmitteln gegenüber sind die drei untersuchten Aldehyde ausserordentlich stabil, und es ist deshalb nicht gelungen, auch nur eines von ihnen in die zugehörige Säure überzuführen.

Gelinde wirkende Agentien greifen das monoäthylirte

Aldehyd fast gar nicht an. Kocht man es für sich oder bei Gegenwart von Barythydrat mit Silberoxyd, so bilden sich gelbbraune, amorphe Producte nicht saurer Natur. Dieselben entstehen auch durch andere, energischer wirkende Oxydationsmittel.

Dass das Aldehyd durch schmelzendes Kalihydrat in Paraoxysalicylsäure verwandelt wird, wurde bereits oben erwähnt. Diese einzige Methode, welche ein einfaches Oxydationsproduct liefert, ist also zugleich von einer Abspaltung des Aethyls begleitet, welche ebenfalls nicht auf anderem Wege zu erreichen ist.

Auch die Versuche, das Aceto-Aethyl-Paraoxysalicylaldehyd zu oxydiren, sind resultatlos geblieben.

Das diäthylirte Aldehyd wird durch die meisten Oxydationsmittel, selbst durch Silberoxyd, gar nicht angegriffen. Nur eine Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure greift es beim Kochen an, zerstört es dann aber so vollständig, dass es in eine kohlige Masse übergeführt wird, während die beiden Aethyle wahrscheinlich zu Essigsäure verbrannt werden, da die Flüssigkeit und besonders deutlich ihr ätherischer Extract den Geruch und die Reactionen der Essigsäure zeigten. Beim Versuche, es durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure möglicherweise in die Diäthyl-Paraoxysalicylsäure zu verwandeln, schmilzt es erst, und geht sodann unter Entwicklung eines schwachen Geruches nach Stickstofftetroxyd in eine feste gelbe Masse über. Ein nicht unbedeutender Theil derselben bleibt in der heissen Flüssigkeit gelöst und fällt beim Erkalten in gelben, wolligen Flocken aus. Filtrirt man die Substanz ab und krystallisirt sie aus Alkohol um, so erhält man ein anscheinend reines Präparat. Dasselbe zeigt aber nicht die Eigenschaften einer Säure, sondern die eines Nitrokörpers. Diese Auffassung bestätigen die Resultate der mit ihm ausgeführten Analyse; obwohl der Kohlenstoffgehalt stets zu niedrig ausfiel und sich trotz aller Reinigungsversuche nicht wesentlich erhöhte, stimmen die Zahlen doch annähernd auf ein

Mononitro-Diäthyl-Paraoxysalicylaldehyd,

$$C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\NO_2\\CHO\end{cases}.$$

1) 0,2155 Grm. Substanz ergaben 0,4309 Grm. CO_2 und 0,1142 Grm. H_2O, enthielten somit 54,55 % C und 5,88 % H.

2) 0,2550 Grm. Substanz ergaben 0,5105 Grm. CO_2 und 0,1418 Grm. H_2O, enthielten somit 54,60 % C und 6,14 % H.

Für $C_6H_2\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\NO_2\\CHO\end{cases}$	berechnet	C_{11}	= 132	= 55,23 %
		H_{13}	= 13	= 5,44 „
		N	= 14	= 5,86 „
		O_5	= 80	= 33,47 „
			239	100,00

Gefunden 1) C = 54,55 % 2) C = 54,60 %
H = 5,88 „ H = 6,14 „

Der so erhaltene Körper krystallisirt in dünnen, gelben, sehr spröden Nadeln, schmilzt bei 129°—130° und ist nicht unzersetzt flüchtig. In heissem Wasser ist er viel leichter löslich als die bisher betrachteten Aldehyde, aber nur in Spuren mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dasselbe Product entsteht auch durch Zusatz von rauchender Salpetersäure zu einer gut gekühlten Lösung des Aldehyds in Eisessig; dabei treten keine merkbaren Mengen von Nebenproducten auf. Durch Wasserzusatz fällt es als gelbe Masse nieder und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die gelben spröden Nadeln.

Der bei der Analyse auch hier zu niedrig ausfallende Kohlenstoffgehalt ist vielleicht auf die Anwesenheit einer sehr geringen Menge höher nitrirter Producte zurückzuführen.

1) 0,2675 Grm. Substanz ergaben 0,5333 Grm. CO_2 und 0,1377 Grm. H_2O, enthielten somit 54,38 % C und 5,72 % H.

2) 0,3010 Grm. Substanz ergaben 0,6004 Grm. CO_2 und 0,1472 Grm. H_2O, enthielten somit 54,38 % C und 5,43 % H.

Auf die Formel $C_{11}H_{12}NO_5$ berechnet C = 55,23 %
H = 5,44 „

Gefunden: 1) C = 54,38 2) C = 54,38
H = 5,72 H = 5,43

Verhalten der Aldehyde gegen Reductionsmittel.

Die Versuche zur Reduction der beschriebenen Aldehyde zu den zugehörigen Alkoholen haben nur bei dem Monoäthyl-Paraoxysalicylaldehyd und nur unter Anwendung von Natriumamalgam zu einem wohl charakterisirten Körper geführt, dem

Aethyl-Paraoxysaligenin, $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\\CH_2OH\end{matrix}$.

Fünfprocentiges Natriumamalgam trägt man in kaltes Wasser ein, in welchem sich festes Aldehyd in Pulverform befindet. Da das sogleich entstehende Natriumhydrat das Aldehyd zunächst in seine Natriumverbindung und somit in eine lösliche Form überführt, was man auch an der eintretenden Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennt, so kann die Reaction leicht stattfinden. Einige Gramm des Aldehyds werden in wenig Stunden in den Alkohol verwandelt, wenn man dafür sorgt, immer neues Natriumamalgam zuzusetzen, bis es sicher im Ueberschusse vorhanden ist. Die Vollendung der Reaction ist daran zu erkennen, dass die anfangs intensiv gelbe Farbe der Flüssigkeit zu einer schwach gelblichen geworden ist. Alsdann setzt man vorsichtig, bis zur gerade nachweisbaren schwach sauren Reaction verdünnte Salzsäure zu, schüttelt drei bis vier Mal mit Aether aus und lässt denselben freiwillig verdunsten; der gesuchte Alkohol bleibt in schwach bräunlichen, oft mehr als Centimeter langen und mehrere Millimeter dicken Tafeln von rhombischem Querschnitt zurück. Fast regelmässig sind ihm kleine Mengen eines braunen, schmierigen Körpers beigemengt; derselbe tritt sehr reichlich auf, wenn man die Einwirkung des Natriumamalgams auf das Aldehyd durch Erwärmen beschleunigt, und man erhält ihn fast ausschliesslich, wenn man aus

dem ätherischen Extract den Aether nicht freiwillig verdunsten lässt, sondern abdestillirt. Ebenso sind alle Versuche, den Alkohol von diesem Producte durch Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln zu trennen, erfolglos; er verwandelt sich sogar, wenn man ihn in diesen Lösungen längere Zeit erhitzt, immer mehr in das betreffende braune Harz.

Operirt man aber bei der Darstellung des Alkohols wie oben angegeben, so erhält man eine befriedigende Ausbeute an für die meisten Versuche hinlänglich reinem Material. Das zur Analyse verwandte absolut reine Product ist allerdings nur auf die sehr verlustreiche Weise zu gewinnen, dass man das Rohproduct zwischen Fliesspapier ausgepresst, den Rückstand wieder in Aether löst, den letzteren wieder verdunsten lässt, und die zurückbleibende feste Masse nochmals auspresst. Wird dieses Verfahren noch einmal wiederholt, und schliesslich zur Zurückhaltung der beigemengten Papierfasern die ätherische Lösung filtrirt, so erhält man aus dieser beim langsamen Verdunsten den Alkohol rein; denn die Verbrennung lieferte die auf den Alkohol stimmenden Zahlen:

1) 0,1502 Grm. Substanz ergaben 0,3513 Grm. CO_2 und 0,0914 Grm. H_2O, enthielten somit 63,79 % C und 6,77 % H.

2) 0,1625 Grm. Substanz ergaben 0,3824 Grm. CO_2 und 0,1060 Grm. H_2O, enthielten somit 64,18 % C und 7,25 % H.

Für $C_6H_3OC_2H_5OH_2OH$	berechnet	C_9	= 108	=	64,29 %
		H_{12}	= 12	=	7,14 „
		O_3	= 48	=	28,57 „
			168		100,00
Gefunden	1)	C = 63,79 %	2)	C = 64,18 %	
		H = 6,77 „		H = 7,25 „	

Das äthylirte Paraoxysaligenin schmilzt bei 83,5° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nur kurze Zeit auf dieser Temperatur erhalten, wieder vollkommen krystallinisch erstarrt. Durch längeres Erwärmen auf 100° und sehr leicht bei noch höheren Temperaturen geht es in die schon erwähnte bräunliche Masse über, welche nicht mehr zur Krystallisation zu bringen ist, und deren Färbung um so dunkler wird, je grösserer Hitze man sie aussetzt. Weder für sich,

noch mit Wasserdämpfen ist dieser Alkohol flüchtig. In Wasser ist er leichter löslich als sein Aldehyd; Alkohol und Aether nehmen ihn sehr reichlich auf. Der Geschmack ist ein intensiv bitterer. Durch die Einwirkung verdünnter Säuren entstehen aus ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur zähe, wachsartige Massen, welche wahrscheinlich den reineren Zustand des betreffenden braunen Harzes darstellen. Denn beide sind zweifellos sowohl ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach, als auch wegen der Analogie, welche das dem äthylirten Paraoxysaligenin ähnliche Saligenin zeigt, als phenol-ätherartige Anhydride aufzufassen. Bekanntlich verharzt das Saligenin durch die Einwirkung verdünnter Säuren zu dem amorphen Saliretin, und diese Anhydrisirung geht demnach bei dem vorliegenden Alkohol fast noch leichter vor sich.

Für diese Auffassung der so entstehenden amorphen Massen spricht auch ihr Verhalten gegenüber den Alkalien. Der Alkohol selbst bildet nämlich in Folge des in ihm enthaltenen Phenolhydroxyls mit diesen salzartige Verbindungen, welche man direct durch Vermischung concentrirter alkoholischer Lösungen beider Ingredienzien als blassgelbe, manchmal erst allmählich entstehende Niederschläge erhält. Diese sind zwar ziemlich unbeständig und werden beim längeren Stehen schmierig; doch erkennt man ihre Natur daraus, dass aus ihrer wässrigen Lösung durch vorsichtige Zersetzung mit Salzsäure der Alkohol regenerirt wird und sich durch Aether ausschütteln lässt. Ebenso verhalten sich nun auch die eben beschriebenen zähen, amorphen Massen; rührt man sie mit alkoholischer Kalilösung zusammen, so entsteht ein krystallinischer Brei, welcher der aus reinem Material dargestellten Kaliumverbindung bis auf eine etwas dunklere Färbung gleicht, und man kann sogar aus ihm nach Säurezusatz und Extraction mit Aether neben dem amorphen Phenol-Aetheranhydrid eine kleine Menge des krystallisirten Alkohols erhalten. Alkoholische Kalilösung, welche doch viele aromatische Aldehyde, z. B. das Anisaldehyd in Alkohol und Säure verwandelt, ist, abgesehen von der Bildung geringer Mengen harzartiger Producte bei anhaltendem Kochen, ganz ohne

Wirkung auf dieses Aldehyd. Die beiden anderen Aldehyde werden jedoch auch nicht durch Natriumamalgam angegriffen, wenn sie im Wasser suspendirt sind, zum Theil wohl deshalb, weil sie nicht zuvor in eine lösliche Natriumverbindung verwandelt werden können. Doch auch in alkoholischer Lösung wird das Diäthyl-Paraoxysalicylaldehyd selbst nach tagelanger Berührung mit öfters erneuertem Natriumamalgam so gut wie gar nicht angegriffen. Auch auf die alkoholische Lösung des acetylirten Aldehyds findet nur eine sehr langsame und partielle Einwirkung statt, und merkwürdigerweise ist das Reductionsproduct nicht der zu erwartende acetylirte Alkohol $C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_3\\OCOCH_3\\CH_2OH\end{matrix}$, sondern dasselbe ist, wie der Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften der gereinigten Verbindung erwiesen haben, identisch mit dem äthylirten Paradioxybenzylalkohol. Es löst sich also hierbei der Essigsäurerest schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Molekül, und diese Abspaltung geht sicher der Verwandlung der Aldehydgruppe in die Alkoholgruppe voraus.

Chemisches Laboratorium des Prof. Schmitt am Polytechnicum zu Dresden.

Ueber die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus;

von

E. Drechsel.

Die Frage, auf welche Weise der Harnstoff im thierischen Organismus aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung gebildet werde, beschäftigt Physiologen und Chemiker schon seit geraumer Zeit auf das Lebhafteste, ohne dass es bisher gelungen wäre, eine befriedigende Lösung für dieselbe zu finden. Während man früher annehmen zu können glaubte, dass der Stickstoff der Eiweisskörper bei

der Oxydation der letzteren im Organismus direct als Harnstoff abgespalten werde — eine Annahme, welche die bekannten erfolglosen Versuche zur Darstellung von Harnstoff aus Eiweiss durch künstliche Oxydation veranlasst hat —, ist man durch neuere Untersuchungen vielmehr zu der Erkenntniss geführt worden, dass dies nicht der Fall sein kann, da auch der Stickstoff noch anderer Substanzen als der Eiweisskörper im Säugethierorganismus zur Bildung von Harnstoff benutzt wird. Schultzen und Nencki zeigten zuerst, dass Glycocoll und Leucin im Organismus des Hundes in Harnstoff übergehen; W. v. Knieriem erhielt ganz ähnliche Resultate mit Asparagin und Asparaginsäure; derselbe fand ferner, dass auch in den Organismus eingeführtes Ammoniak denselben theilweise in Form von Harnstoff wieder verlässt, eine Thatsache, welche zwar von Feder auf Grund seiner Versuche mit Salmiak bestritten, aber von E. Salkowski, Walter, Schmiedeberg, Hallervorden bestätigt wurde. Neuere Versuche mit essigsaurem und kohlensaurem Ammon haben indessen auch Feder und E. Voit[1]) von dem Uebergange des Ammoniaks in Harnstoff überzeugt. Fassen wir die Resultate der berührten Versuche kurz zusammen, so gelangen wir zu folgenden Sätzen: 1) Der Stickstoff gewisser Amidosäuren, namentlich derjenigen, welche wir als Spaltungsproducte der Albuminkörper kennen, wird im Organismus der Säugethiere zur Bildung von Harnstoff verwandt. 2) Dasselbe findet statt bezüglich des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffs, wobei indessen zu berücksichtigen ist, dass es in diesem Falle nicht gleichgültig ist, wenigstens beim Hunde nicht, mit welcher Säure verbunden das Ammoniak gereicht wird. Da nämlich in den Organismus des Hundes eingeführte Salzsäure daselbst durch Ammoniak neutralisirt wird, so wird verfütterter Salmiak zum allergrössten Theile als solcher wieder ausgeschieden, während z. B. kohlensaures Ammoniak in Harnstoff übergeht. Beim Kaninchen dagegen wird auch der Salmiak zur Harnstoffbildung verwandt.

Diese Resultate legten die Frage näher, auf welcher Art

[1]) Zeitschr. f. Biol. 16, 179.

und Weise, durch welche Reaction eigentlich der Harnstoff aus den betreffenden Materialien gebildet werde. Der Umstand, dass sowohl die verwendeten Amidosäuren, als auch das Ammoniak im Molekül nur je ein Atom Stickstoff enthalten, der Harnstoff aber zwei, liess sofort erkennen, dass letzterer nur auf synthetischem Wege entstehen könne, und zwar, da die Amidosäuren selbst einer völligen Zersetzung unterliegen, aus Ammoniak. Demgemäss gehen denn auch alle Vermuthungen, welche bisher über die Bildung des Harnstoffs geäussert worden sind, vom Ammoniak aus. Schultzen und Nencki[1]) halten es für wahrscheinlich, dass Körper aus der Cyangruppe, vielleicht Cyansäure, Carbaminsäure oder Cyanamid, ein weiteres Uebergangsglied bilden; W. v. Knieriem[2]) hält die Bildung des Harnstoffs aus kohlensaurem Ammon unter Abspaltung von Wasser und CO_2 für möglich; ich[3]) wurde durch meine Versuche über die Bildung der Carbaminsäure bei der Oxydation von Glycocoll etc. zu der Annahme geführt, dass der Harnstoff vielleicht aus carbaminsaurem Natron durch ein Ferment abgespalten werde; E. Salkowski[4]) discutirt die Möglichkeit einer Entstehung aus Ammoniak und Cyansäure, sowie der Wasserabspaltung aus kohlensaurem Ammoniak; ebenso Schmiedeberg.[5]) Während aber Salkowski die Bildung des Harnstoffs unter Mitwirkung von Cyansäure für wahrscheinlicher hält, als die aus kohlensaurem Ammon durch Wasserabspaltung (weil aus essig- und aus äpfelsaurem Ammon im Organismus kein Acetamid resp. Malamid entsteht), so ist im Gegentheil Schmiedeberg der Ansicht, dass letztere Annahme die richtige sei. Ich kann mich den Ausführungen Schmiedeberg's nur anschliessen; für die Bildung von Cyansäure aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen durch Oxydation

[1]) Zeitschr. f. Biol. 8, 124.

[2]) Das. 10, 263.

[3]) Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig, 21. Juli 1875; dies. Journ. [2] 12, 417.

[4]) Med. Centralbl. 1875, 913; Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, 1 und 374.

[5]) Arch. f. exper. Pathol. 8, 1.

auf nassem Wege und bei Körpertemperatur fehlt jeder Beweis[1]), und wenn im Organismus Harnstoff aus kohlensaurem Ammon durch Wasserabspaltung entsteht, so folgt daraus noch nicht, dass andere organische Ammonsalze demselben Processe unterliegen müssen. Wenn nun aber Schmiedeberg annimmt, dass im Organismus aus dem durch Zersetzung der Amidosäuren entstandenen Ammoniak dessen kohlensaures Salz und aus diesem der Harnstoff gebildet werde, so kann ich ihm hierin nicht völlig beistimmen, da aus meinen Versuchen über die Oxydation von Glycocoll etc. in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, sowie über die Bildung der Carbaminsäure mit Sicherheit hervorgeht, dass überall, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen, beide sich unter Entstehung von Carbaminsäure, resp. carbaminsaurem Ammon vereinigen. Demnach müssen diese Verbindungen als die Muttersubstanzen des Harnstoffs betrachtet werden.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht haben aber die bisher vorliegenden Versuche nicht geliefert, und konnten es auch nicht. Das Experiment am lebenden Thiere vermag uns wohl Aufschluss zu geben über das Schicksal einer diesem einverleibten Substanz, insofern wir letztere verschwinden und eine andere dafür auftreten sehen, allein über den Mechanismus des dabei stattfindenden chemischen Processes lässt es uns völlig im Dunkeln. Wir wissen, dass Benzoësäure sich im Organismus mit Glycocoll zu Hippursäure vereinigt, aber wir wissen nicht, wie das geschieht; wir wissen, dass aus Phenol eine Aetherschwefelsäure entsteht, aber wir kennen die Reaction nicht, durch welche die letztere gebildet wird. Die Bedingungen innerhalb des lebenden Organismus sind viel zu complicirt, als dass wir unmit-

[1]) v. Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 125, 210) giebt an, dass bei der Oxydation von alkalischer Leucinlösung mittelst Ozon die Flüssigkeit im ersten Stadium mit einer Säure übersättigt, unter Aufbrausen den stechenden Geruch der Cyansäure entwickle, aber dass es ihm nicht gelungen sei, diese Säure durch verlässigere Reactionen nachzuweisen.

telbar angeben könnten, welche derselben im gegebenen Falle die wirksamen sind, und die Mengen der bei den chemischen Processen in der Zeiteinheit entstehenden Zwischenproducte sind viel zu gering, als dass wir hoffen könnten, dieselben zu isoliren und durch die Darstellung im reinen Zustande nachzuweisen. So ist es z. B. noch nicht gelungen, Glycocoll im Organismus als solches nachzuweisen, während doch aus der Bildung von Glycocholsäure und Hippursäure zweifellos hervorgeht, dass es in einem gegebenen Momente im Organismus entsteht. Wir finden aber nicht oder doch nur unter besonderen Verhältnissen die Zwischenproducte, sondern nur die bis zu einem gewissen Grade sich anhäufenden Endproducte der stattfindenden chemischen Processe, und können über die letzteren selbst daher nur Vermuthungen hegen. Da uns nun solchergestalt der directe Weg für die Erforschung derselben abgeschnitten ist, so bleibt uns nur noch der indirecte durch den Versuch ausserhalb des Organismus übrig. Wenn wir durch den Thierversuch zu einer bestimmten Ansicht gelangt sind über die Art und Weise, in welcher eine Zersetzung oder eine Synthese im Organismus verlaufen könnte, so müssen wir ausserhalb des Organismus den nämlichen Process zu realisiren suchen, und zwar unter Bedingungen, welche den innerhalb des Organismus nachweislich vorhandenen möglichst ähnlich sind. Dann erst können wir ein Urtheil darüber abgeben, ob unsere anfängliche Vermuthung richtig war oder nicht. Die Schwierigkeiten, die sich der Lösung dieser Aufgabe entgegenstellen, sind selbstverständlich keine geringen; vor allem darf bei Versuchen solcher Art die Temperatur keine höhere sein, als die des lebenden Organismus, und die angewandten Reagentien müssen ausserdem solche sein, welche im Organismus vorhanden sein können. Diesen Anforderungen entsprechen aber die bisher ausgeführten Synthesen von Substanzen, welche wir als Producte des Stoffwechsels kennen, keineswegs; die Hippursäure wurde erhalten durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocollzinkoxyd, oder durch Erhitzen von Glycocoll mit Benzoësäure auf 160°; Harnstoff aus cyansaurem Ammon erst beim Erhitzen oder Verdunsten der

Lösung[1]), aus carbaminsaurem Ammon durch Erhitzen mit Alkohol auf 140°, aus Cyanamid beim Stehen mit Salpetersäure u. s. w.; Phenolätherschwefelsäure durch Kochen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali — alles Processe, welche innerhalb des lebenden Organismus aus leicht ersichtlichen Gründen nicht vorkommen können, die aber gerade deshalb gänzlich ungeeignet sind, uns über die in demselben verlaufenden Reactionen Aufschluss zu geben.

Wenn es uns also darum zu thun ist, einen möglichst zwingenden Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass der Harnstoff im Organismns aus carbaminsaurem Ammon entsteht, zu erhalten, so müssen wir diese Synthese ausserhalb des Organismus auf eine Art und Weise zu verwirklichen suchen, wie sie innerhalb des Organismus auch stattfinden kann. Die Aufgabe ist demnach folgende: dem carbaminsauren Ammon soll in einer wässrigen Flüssigkeit Wasser entzogen werden, wobei Harnstoff zurückbleibt. Man sieht leicht, dass unter diesen Umständen die gewöhnlichen wasserentziehenden Mittel sämmtlich ausgeschlossen sind, denn diese würden natürlich das schon vorhandene Wasser zunächst in Beschlag nehmen. Daher entstand die Frage, ob das Wasser nicht auch auf andere Weise als in toto dem carbaminsauren Ammon entzogen werden könne, nämlich so, dass die Elemente desselben getrennt, in zwei Reactionen abgespalten würden. Denn es leuchtet ein, dass es auf dasselbe hinaus kommt, ob man einem Körper direct H_2O entzieht, oder O und dann H_2, resp. umgekehrt; in beiden Fällen hat der betreffende Körper schliesslich H_2O verloren. Das einfachste Mittel, dieses Ziel zu erreichen, ist offenbar eine Reduction, um O, und eine Oxydation, um H_2 zu entfernen; beide Reactionen brauchen vielleicht nicht gleichzeitig vor sich zu gehen, müssen aber doch möglichst rasch hinter einander erfolgen, um einer etwaigen anderweiten Zersetzung der Zwischenproducte vorzubeugen. Ich habe deshalb den Versuch in folgender Weise angestellt. Eine wässrige Lösung von carbaminsaurem Ammon wurde mittelst

[1]) Gmelin-Kraut, Handb., 4. Aufl., 4, 288.

einer Batterie von 4—6 Grove'schen Elementen unter Anwendung von Platinelektroden, der Elektrolyse unterworfen, während in den Stromkreis ein selbstthätiger, rasch gehender Commutator eingeschaltet war; eine gleichfalls eingeschaltete Tangentenbussole bewies die gleiche Stärke der in wechselnder Richtung laufenden Ströme, da die Nadel in der Ruhelage verharrte oder doch kaum sichtbar um dieselbe oscillirte. Unter diesen Umständen wurde natürlich jede Elektrode abwechselnd positiv und negativ, an jeder fand daher abwechselnd Oxydation und Reduction statt. Das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss wurde in einigen Versuchen auf 0° abgekühlt, in anderen gar nicht, ohne dass dies einen Einfluss auf das Endresultat, wenigstens auf das hier in Frage kommende, gehabt hätte. Wie ich schon in einer vorläufigen Mittheilung[1]) angegeben habe, wird unter diesen Umständen das Platin sehr stark angegriffen; wird die Flüssigkeit stark abgekühlt, so entsteht ein reichlicher, weisser, pulvriger Niederschlag; wird sie nicht abgekühlt, so entsteht kein Niederschlag, indem sich ein lösliches Platinaminsalz bildet.[2]) In beiden Fällen wurde die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedampft, der Rückstand, mit absolutem Alkohol ausgekocht, filtrirt, der Alkohol verdampft, der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, die Lösung abermals verdampft, der Rückstand nochmals mit wenig absolutem Alkohol behandelt und die Lösung mit 4 Vol. Essigäther versetzt. Nach ca. 15 Stunden wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und die Lösung verdunstet, wobei der Harnstoff auskrystallisirte, vermengt mit einer eigenthümlichen Substanz, welche auf dem Wasserbade schmilzt, auf heissem Wasser in Oeltropfen schwimmt und in Ammoniak löslich ist; ihre Natur konnte, der geringen Menge wegen, bisher noch nicht ermittelt werden. Um den Harnstoff möglichst zu reinigen, wurde derselbe in Wasser gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit mit

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 378.

[2]) Mit der näheren Untersuchung dieser Platinsalze ist Herr stud. Bruno Gerdes beschäftigt.

salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt, wobei von Zeit zu Zeit mit Barytwasser neutralisirt wurde; der ausgewaschene Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, sodann durch Kohlensäure der Ueberschuss von letzterem entfernt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt eingedampft; der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Als eine weitere Krystallisation nicht mehr zu bemerken war, wurden die feuchten Krystalle zwischen Fliesspapier gut abgepresst, in wenig Wasser gelöst, filtrirt und die Lösung eingedampft. Die so erhaltenen Krystalle zeigten die Formen des Harnstoffs, lange Säulen, waren in Wasser sehr leicht löslich; die conc. wässrige Lösung gab mit Salpetersäure, Oxalsäure und Palladiumchlorür die für Harnstoff charakteristischen krystallinischen Niederschläge. Beim Erhitzen im Röhrchen schmolzen die Krystalle und entwickelten dann Kohlensäure und Ammoniak, die sich zu einem weissen Anfluge verdichteten neben geschmolzenen, krystallinisch erstarrenden Tröpfchen, welche als Biuret erkannt wurden; der Rückstand wurde allmählich fest und gab, in einem Tropfen verdünnten Ammoniaks gelöst, mit ammoniakalischer Kupferlösung nach einiger Zeit die charakteristischen violetten Kryställchen von cyansaurem Kupferoxydammoniak. War nun schon hierdurch die Identität des erhaltenen Körpers mit Harnstoff mit völliger Sicherheit nachgewiesen, so wurde doch noch folgender quantitativer Versuch angestellt. Eine Quantität möglichst reiner Krystalle wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Kalihydrat bis zu constantem Gewicht getrocknet, dasselbe betrug 0,0274 Grm. Nun wurde, in 3 Tropfen Wasser gelöst, 6 Tropfen verdünnter, reiner (ausgekochter) Salpetersäure (ohne Wirkung auf Jodkaliumkleister) hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur über Kalihydrat bis zu constantem Gewicht getrocknet. Erhalten wurden 0,0567 Grm. salpetersaurer Harnstoff, woraus sich eine Gewichtszunahme von 106,9 % berechnet, während eine solche von 105 % zu erwarten stand. Das geringe Plus der gefundenen Menge erklärt sich durch den Umstand, dass

unter einigen Kryställchen, welche besonders fest am Glase hafteten, noch eine Spur Feuchtigkeit beobachtet wurde. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Menge eine so grosse, wie sie angesichts der so geringen Menge Substanz nur gewünscht werden kann, und genügend, um jeden Zweifel an der Identität der fraglichen Substanz mit Harnstoff zu widerlegen.

Da ich bei den beschriebenen Versuchen Platinelektroden angewandt hatte, welche selbst stark angegriffen wurden, so war es denkbar, dass das Platin bei dieser Bildung des Harnstoffs mit wirksam gewesen sein möge, und ich stellte daher den Versuch nochmals an unter Anwendung von Elektroden, welche aus reinem sibirischen Graphit verfertigt waren und die ich der Freundlichkeit des Herrn Faber in Stein bei Nürnberg verdanke, dem ich bei dieser Gelegenheit dafür meinen besten Dank sage. Diese Elektroden waren prismatische Stäbchen von 1 □cm. Querschnitt und ca. 10 Cm. Länge; um dieselben mit der Batterie zu verbinden, wurde in ihr oberes Ende ein Loch von ca. 30 Mm. Tiefe gebohrt, dieses mit Quecksilber gefüllt und in letzteres die Poldrähte eingesenkt. Bei diesen Versuchen musste, des bedeutend grösseren Widerstandes wegen, eine Batterie von 6—8 Elementen angewandt werden. Nach 8—10stündiger Einwirkung, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich erwärmt, wurde letztere bei möglichst niedriger Temperatur in einer sehr flachen Glasschale eingedampft, der Rest mit 6—8 Vol. absoluten Alkohols gefällt, abfiltrirt, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, der syrupartige Rückstand mit wenig absolutem Alkohol verrieben und, ohne zu filtriren, mit 6—8 Vol. Essigäther gefällt. Nach ca. 12 Stunden wurde von dem klebrigen, braunen Niederschlag (auf welchem sich einmal farblose Krystallbüschel abgesetzt hatten) abfiltrirt, die Lösung verdunstet und der hinterbleibende Syrup zunächst kurze Zeit auf das Wasserbad und sodann über Schwefelsäure gebracht. Allmählich schieden sich prismatische Krystalle ab, welche mit verdünnter reiner Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur über Kalihydrat zur Trockne verdampft wurden; der Rückstand wurde mit kaltem

Aceton ausgezogen, worin sich der salpetersaure Harnstoff leicht löst, filtrirt und auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand, welcher hierbei leider eine gelbbraune Farbe angenommen hatte (lässt man die Lösung an der Luft verdampfen, so geschieht dies nicht), wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Chloroform bis zur Trübung versetzt, die Flüssigkeit nach 36 Stunden filtrirt und zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich auf dem Wasserbade eingedampft; der Rückstand erstarrte krystallinisch. Behufs völliger Reinigung wurde er zwischen Fliesspapier abgepresst, in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt und der Rückstand nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Nunmehr wurden die charakteristischen langen Prismen des Harnstoffs erhalten, dessen Lösung mit Salpetersäure, Oxalsäure und Palladiumchlorür die charakteristischen krystallinischen Niederschläge gab. Hierdurch ist also der Nachweis geliefert, dass das Platin bei dieser Bildung des Harnstoffs aus carbaminsaurem Ammon keine besondere Rolle spielt.

Der Versuch hat also im vorliegenden Falle das erwartete Resultat gegeben; indem das carbaminsaure Ammon in schneller Aufeinanderfolge einer Oxydation durch nascirenden Sauerstoff und einer Reduction durch nascirenden Wasserstoff ausgesetzt wurde, wurde ihm Wasser entzogen und Harnstoff gebildet. Die Processe selbst können wir uns durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $NH_2 . CO . O . NH_4 + O = NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2O.$

II. $NH_2 . CO . O . NH_2 + H_2 = NH_2 . CO . NH_2 + H_2O.$

Doch lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, ob die Reihenfolge nicht die umgekehrte ist:

I. $NH_2 . CO . O . NH_4 + H_2 = NH_2 . CO . NH_4 + H_2O.$

II. $NH_2 . CO . NH_4 + O = NH_2 . CO . NH_2 + H_2O.$

Vorläufig kommt es aber auch auf diesen Punkt nicht an, die Hauptsache bleibt der Nachweis, dass aus carbaminsaurem Ammon durch abwechselnde Oxydation und Reduction bei gewöhnlicher, resp. Körpertemperatur Harnstoff unter Abspaltung der Elemente des Wassers gebildet wird. Da

nun nachweislich im lebenden Organismus sowohl Oxydationen, als Reductionen stattfinden, so ist hierdurch eine vollständig befriedigende und, soweit möglich, auch experimentell bewiesene Erklärung für die Bildung des Harnstoffs im Organismus gegeben. Der Weg, auf welchem der Stickstoff der Eiweisskörper in die Form von Harnstoff gebracht wird, ist hiernach folgender: Zunächst werden die Albuminkörper gespalten, wobei Amidosäuren entstehen; diese letzteren werden völlig verbrannt unter Bildung von CO_2 und NH_3, welche sich in dem Verhältnisse von $CO_2 : 2\,NH_3$ sofort zu carbaminsaurem Ammon vereinigen; letzteres Salz endlich unterliegt einer Oxydation mit darauf folgender Reduction (resp. umgekehrt), wodurch es unter Verlust von H_2O in Harnstoff übergeführt wird. Alle hierbei stattfindenden Reactionen sind auch ausserhalb des Organismus unter Bedingungen, welche den in letzterem vorhandenen möglichst ähnlich waren, verwirklicht worden. Die Ueberführung von verfüttertem Ammoniak, Glycocoll etc. in Harnstoff versteht sich hiernach von selbst, und die Bildung von Methyl- resp. Aethylharnstoff (Salkowski, Schmiedeberg) nach Eingabe von Methyl- resp. Aethylamin wird jedenfalls auf ganz analoge Art und Weise aus primär gebildetem carbaminsaurem Salz erfolgen, ein Schluss, der besonders durch die von Schmiedeberg[1]) nachgewiesene Bildung von Aethylharnstoff beim Erhitzen eines Gemenges von carbaminsaurem Ammon und äthylcarbaminsaurem Aethylamin mit Alkohol auf 130°—140° gestützt wird. Auch das Verschwinden von Ammoniak im Blute, was von Schiffer[2]), sowie von Böhme und Lange[3]) beobachtet wurde, erklärt sich leicht durch die Verbindung desselben mit der vorhandenen freien Kohlensäure unter Bildung carbaminsaurer Salze.

Sind nun die vorstehend beschriebenen Versuche von speciellem Interesse für die Bildung des Harnstoffs im Or-

[1]) Archiv f. exper. Pathol. 8, 1.
[2]) Berl. klin. Woch. 1872, No. 42.
[3]) Archiv f. exper. Pathol. 2, 364.

ganismus, so gewinnen dieselben noch eine weitere Bedeutung, indem sie unsere Aufmerksamkeit auf den Modus der Wasserabspaltung überhaupt lenken. Bisher pflegte man anzunehmen, dass, wenn einer Verbindung Wasser entzogen wird, dieses als solches fertig gebildet austrete; diese Annahme ist auch wohl geeignet, alle diejenigen Fälle zu erklären, in denen wir das erstrebte Ziel durch Anwendung sog. wasserentziehender Substanzen, wie Phosphorsäureanhydrid, Chlorcalcium etc. erreichen. Dagegen reicht sie nicht aus, um uns eine annehmbare Vorstellung zu verschaffen, wenn wir eine Wasserabspaltung innerhalb einer wässrigen Flüssigkeit beobachten (oder doch nur dann, wenn es sich um Verbindungen handelt, die ohne nachweisbare chemische Einwirkung in Anhydrid und Wasser zerfallen, wie z. B. Kohlensäurehydrat). Hier müssen andere Processe verlaufen, und die beschriebene Synthese des Harnstoffs zeigt, dass durch auf einander folgende Oxydation und Reduction ebenfalls eine Wasserabspaltung bewirkt werden kann. In welchen Fällen dies sonst noch geschieht, muss durch weitere Versuche entschieden werden, ebenso, ob sich auf diese Weise Synthesen, wie die der Hippursäure aus Glycocoll und Benzoësäure, verwirklichen lassen.

Was die Ausbeute an Harnstoff anlangt, so war dieselbe stets nur gering; dies kann indessen nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass möglicherweise die zweite Reaction nicht eine weitere Zersetzung des durch die erste entstandenen Zwischenproductes, sondern die Regeneration der ursprünglichen Substanz bewirken könnte; z. B.:

I. $NH_2.CO.O.NH_4 + O = NH_2.CO.O.NH_2 + H_2O$.
II. $NH_2.CO.O.NH_2 + H_2 = NH_2.CO.O.NH_4$.

Bei meinen Versuchen verliefen die hier angedeuteten Reactionen vermuthlich neben den oben angeführten, wodurch die Ausbeute an Harnstoff herabgedrückt werden musste; im Organismus dagegen ist wahrscheinlich der Vorgang so geregelt, dass eine Regeneration des carbaminsauren Ammons nicht stattfinden kann.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, dass es mir bisher noch nicht gelungen ist, die oben mitgetheilte Syn-

these des Harnstoffs auf rein chemischem Wege, d. h. ohne Elektrolyse, zu verwirklichen. Es würde aber offenbar voreilig sein, hieraus zu schliessen, dass die fragliche Reaction überhaupt nur durch die Elektrolyse mit Wechselströmen bewirkt werden könne, denn es ist viel wahrscheinlicher anzunehmen, dass ich nur noch nicht die passenden Oxydations- und Reductionsmittel gefunden habe. Anderenfalls würde man voraussetzen müssen, dass im Organismus elektrolytische Processe verlaufen: eine Hypothese, die zwar schon früher gemacht worden ist und keine Unmöglichkeit in sich schliesst, die aber vor der Hand noch der thatsächlichen Begründung entbehrt.

Leipzig, Ende September 1880.

Berichtigungen.

Seite 100, 13. Zeile v. oben ist statt:

$$[\alpha]_D = 83{,}883 - 0{,}0785\,P - 0{,}209\,t$$

zu lesen:

$$[\alpha]_D = 83{,}883 + 0{,}0785\,P - 0{,}209\,t.$$

Ferner ist Seite 102, 4. Zeile von unten statt:

$$P = \sqrt{\left(\frac{A}{2B}\right)^2 + \frac{100\,\alpha}{B.L.d}} - \frac{A}{2B}$$

zu lesen:

$$P = \left[\sqrt{\left(\frac{A}{2B}\right)^2 + \frac{100\,\alpha}{BLd}}\right] - \frac{A}{2B}.$$

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1880.

Journal für praktische Chemie.

Neue Folge.

Band **21** und **22**.

Sachregister.

A.

Abfertigung des Herrn W. Hempel (H. Kolbe u. E. v. Meyer) **21**, 385.

Aethylenderivate, über einige Ae. des Phenols und der Salicylsäure (A. Weddige) **21**, 127.

Aethylendisalicylsäureäther (A. Weddige) **21**, 128.

Aethylharnstoff, über Ae. und einige seiner Derivate (R. Leuckart) **21**, 1; Salze des Ae. **21**, 12; Acetyläthylharnstoff **21**, 32; Benzoyläthylharnstoff **21**, 33.

Aethylmethylharnstoff (L. Schreiner) **22**, 359.

Aethylokohlensäuremethyläther (L. Schreiner) **22**, 355.

Aethylparaoxysalicylaldehyd (A. Hantzsch) **22**, 463.

Aethylparaoxysaligenin (A. Hantzsch) **22**, 473.

Affinitätsbestimmungen, chemische A., zweite Abhandlung (W. Ostwald) **22**, 251.

Affinitätsphänomene der Metalle (J. Thomsen) **21**, 46.

Amide, über die Einwirkung der Salzsäure auf organische A. (L. Schulerud) **22**, 288.

Aminbasen, Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf einige A. (L. Schreiner) **21**, 124.

Ammoniak, Bildungswärme des A. (J. Thomsen) **21**, 46.

Ammoniaksalze, Bildungswärme der A. (J. Thomsen) **21**, 46.

Antimon, über das Atomgewicht des A. (F. Kessler) **21**, 114; (R. Schneider) **22**, 131.

Arsenige Säure, neue Methode zur quantitativen Bestimmung der a. S. bei Anwesenheit von Arsensäure (L. Mayer) **22**, 103.

Atomgewicht, über das A. des Antimons (F. Kessler) **21**, 114; (R. Schneider) **22**, 131.

B.

Basen, über Kyanäthin und daraus hervorgehende neue B. (v. Meyer) **22**, 261.

Bemerkungen zur Abhandlung von L. Schreiner (G. Hüfner) **22**, 360; (H. Kolbe) **22**, 361.

Berichtigungen 21, 488; 22, 488.
Bernsteinsäure, die Cyanamidverbindungen der B. (H. Möller) 22, 193.
Bleiglyceride, über B. und die quantitative Bestimmung des Glycerins (Th. Morawski) 22, 401.
Blut, Untersuchungen zur physikalischen Chemie des B. (G. Hüfner) 22, 362.
Braunstein, Notiz über antimonhaltigen B. (H. Reinsch) 22, 111.
Brommetalle, Verhalten der B. zu Sauerstoff (H. Schulze) 21, 418.

C.

Chlorkohlensäureäther, über die Producte der Reaction von C. auf einige Aminbasen (L. Schreiner) 21, 124.
Chlormetalle, Verhalten der C. zu Sauerstoff (H. Schulze) 21, 407.
Chlorphenole, über desinficirende Wirkungen der Chlorphenole (C. O. Cech) 22, 345.
Chlorsulfonsäureäther, über C. (P. Claesson) 21, 375.
Chromate, s. Sulfate.
Citronensäure, Synthese der C. (Grimaux u. Adam) 22, 105.
Curiosum (H. Kolbe) 22, 304.
Cyanamid, Beiträge zur Kenntniss des C. (E. Drechsel) 21, 77; Darstellung des C. 21, 77; Bildungsweisen des C. 21, 80; Ueberführung des C. in andere Cyanverbindungen 21, 89; Constitution des C. 21, 91.
Cyanamid, zur Kenntniss des C. (G. Praetorius-Seidler) 21, 129; Einwirkung von C. auf salzsaures Hydroxylamin 21, 132; Einwirkung von C. auf Ameisensäure 21, 135; Einwirkung von C. auf Milchsäure 21, 136; auf Phenol 21, 137; auf Salicylsäure 21, 138; auf Thiacetsäure 21, 140.
Cyanamidverbindungen, die C. der Bernsteinsäure (H. Möller) 22, 193.

D.

Desinficirende Wirkungen der Chlorphenole (C. O. Cech) 22, 345.
Diäthyl-Paraoxysalicylaldehyd (A. Hantzsch) 22, 469; Nitroderivat des D. 22, 472.
Dicarbinole, über D. und Tricarbinole (H. Kolbe) 22, 147.
Dinitroazophenetol (H. Andreae) 21, 322.
Dinitrohydrazophenetol (H. Andreae) 21, 325.
Dinitrophenetol (H. Andreae) 21, 335.
Dioxyorcyldiessigsäure (L. Saarbach) 21, 163; Einwirkung von Salpetersäure auf D. das. S. 168.
Disalicylamid (L. Schulerud) 22, 289.
Drehungsvermögen, das specifische D. der Lactose (E. Meissl) 22, 97.

E.

Eiweiss, über die angebliche Umwandlung des E. in Fett etc. (N. Sieber) 21, 203.
Erwiderung, E. auf Hrn. W. Hempel's Abwehr (v. Meyer) 22, 108.
Eugenol, Einwirkung von E. auf Monochloressigsäure (L. Saarbach) 21, 158.

F.

Farbstoff, über den F. des Rubus Chamaemorus (C. O. Cech) 22, 399.
Fett, über die angebliche Bildung von F. aus Eiweiss etc. (N. Sieber) 21, 203.
Fettbildung, über die F. bei den niederen Pilzen (v. Nägeli und O. Loew) 21, 97.
Fluormetalle, Verhalten der F. zu Sauerstoff (H. Schulze) 21, 421.

G.

Galle, zur Chemie der G. (G. Hüfner) 22, 192.
Glycerin, über Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des G. (Th. Morawski) 22, 401.

H.

Haloidsalze, über die Oxydation von H. (H. Schulze) 21, 407.

Handbuch, wie man ein chemisches Lehr- und H. schreibt (H. Kolbe) **22**, 293.
Harnstoff, über die Bildung des H. im thierischen Organismus (E. Drechsel) **22**, 476.
Holzsubstanz, zerstörende Wirkung der H. auf Salicylsäure (H. Kolbe) **21**, 443 und **22**, 112 (Nachtrag).
Hühnerei, zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden H. (C. O. Cech) **22**, 338.

I.

Invertzucker, Verhalten des I. zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen (F. Soxhlet) **21**, 227 und 310.
Isodipyridin (Cahours u. Étard) **21**, 383.
Isophtalsäure, über einige Derivate der I. (B. Beyer) **22**, 351.

K.

Kaffee, Gehalt des K. an Nitraten (I. Bing) **22**, 350.
Kaffeeöl, zur Kenntniss des K. (C. O. Cech) **22**, 395.
Kainzenbrunnen, Analyse des K. (F. Hulwa) **22**, 290.
Kanizerbrunnen, Analyse des K. (F. Hulwa) **22**, 290.
Kohlehydrate, Verbrennungswärme verschiedener Kohlehydrate (von Rechenberg) **22**, 20 ff.
Kohlensäuremethyläther (L. Schreiner) **22**, 357.
Kohlensaure Salze, s. Thermochemische Untersuchungen.
Kyanäthin, über K. und daraus hervorgehende neue Basen, erste Abhandlung (E. v. Meyer) **22**, 261.; Darstellung des K. das. S. 262; Verhalten des K. das. S. 265.
Kyanconiin (E. v. Meyer) **22**, 285; Abkömmlinge des K. das. S. 268, 274, 276.

L.

Lactose, Verhalten der L. zu alkalischer Kupferlösung (F. Soxhlet) **21**, 267.
Lactose, das specifische Drehungsvermögen der L. (E. Meissl) **22**, 97.
Lehrbuch, wie man ein chemisches L. und Handbuch schreibt (H. Kolbe) **22**, 293.
Lösungswärme, Bestimmung der L. des Chlorkaliums (v. Rechenberg) **22**, 10.

M.

Malonsäure, Elektrolyse der M. (E. Bourguin) **21**, 448.
Maltose, Verhalten der M. zu alkalischer Kupferlösung (F. Soxhlet) **21**, 274.
Massenwirkung, über M. des Wassers (W. Ostwald) **22**, 305.
Metamerie, zwei bemerkenswerthe Fälle von M. bei organischen Verbindungen (L. Schreiner) **22**, 353.
Methyläthylharnstoff (L. Schreiner) **22**, 359.
Methylokohlensäureäthyläther (L. Schreiner) **22**, 354.
Milchzucker, Verhalten des M. zu alkalischer Kupferlösung (F. Soxhlet) **21**, 260.
Mineralwasser, Analyse des M. von Niederbronn im Unter-Elsass (E. Buri) **22**, 388.

N.

Nicotin, über Abkömmlinge des N. (Cahours u. Étard) **21**, 383.
Nitrate, Bestimmung der N. in Theesorten (I. Bing) **22**, 350.
Nitrate, Bildungswärme der N. (J. Thomsen) **21**, 46.
Nitrate, über das Vorkommen von N. in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung (I. Bing) **22**, 348.
Nitroamidophenetol (H. Andreae) **21**, 329.
Nitroorthoazophenetole, über N. (H. Andreae) **21**, 318.
Nitroparazophenetole, über N. (H. Andreae) **21**, 318.
Nordmeerexpedition, Resultate der norwegischen N. (L. Schmelck) **22**, 165.

O.

Orcin, Einwirkung von O. auf Monochloressigsäure (L. Saarbach) 21, 162.

Orthoamidophenetole, über die äthylirten O. und Orthoamidophenole (M. Förster) 21, 341.

Orthoamidophenetol, Darstellung des O. (M. Förster) 21, 342; äthylirtes O. das S. 346; Salze desselben S. 349 ff.; diäthylirtes O. das. S. 364.

Orthoamidophenol, äthylirtes O. (M. Förster) 21, 356; Salze desselben das. S. 359 ff.; diäthylirtes O. das. S. 367; Salze desselben das. S. 369.

Oxybenzamid (L. Schulerud) 22, 290.

Oxydation, über die O. von Haloidsalzen (H. Schulze) 21, 407.

Oxyphenylpropionsäure (L. Saarbach) 21, 153; Salze und Aether derselben das. S. 153 ff.; Einwirkung von Brom auf O. das. S. 157.

P.

Paradiazophenetolsalze (A. Hantzsch) 22, 461.

Paraoxyphenetol (A. Hantzsch) 22, 462.

Paraoxyphenol, über P. und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole (A. Hantzsch) 22, 460.

Parazophenetol (H. Andreae) 21, 333.

Phenole, über die Einwirkung von P. auf halogensubstituirte Fettsäuren (L. Saarbach) 21, 151.

Phosphorwolframsäure, über P. (M. Sprenger) 22, 418; Analyse d. P. das. S. 424.

Platojodonitrite, über P. (C. F. Nilson) 21, 172; P. mit einwerthigen Metallen das. S. 178; mit zweiwerthigen Metallen das. S. 185; mit sechswerthigen Metallen das. S. 197.

R.

Reaction, über die Ursache der sauren R. der thierischen Gewebe nach dem Tode (M. Ekunina) 21, 478.

Rohrzucker, Verbrennungswärme von R. (v. Rechenberg) 22, 15; Lösungswärme des R. das. S. 35.

S.

Säureanhydride, Verhalten von S. gegen Haloidsalze bei Gegenwart von Sauerstoff (H. Schulze) 21, 432; bei Abwesenheit von Sauerstoff das. S. 439.

Säuren, Verbrennungswärme organischer S. (v. Rechenberg) 22, 31 ff.

Salicylamid, Einwirkung von Salzsäure auf das S. (L. Schulerud) 22, 289.

Salicylsäure, über die antiseptischen Wirkungen der S. (A. Schultz) 21, 380.

Salicylsäure, zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf S. (H. Kolbe) 21, 443 und 22, 112 (Nachtrag).

Salireton, über das S. (P. Giacosa) 21, 221.

Salpetersäure, Bildungswärme der S. (J. Thomsen) 21, 46.

Salpetrige Säure, Bildungswärme der s. S. (J. Thomsen) 21, 46.

Schwefelarsen, über das S. als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen (J. Ossikovszky) 22, 323.

Schwefelphosphor, flüssiger S. (H. Schulze) 22, 113.

Seewasser, über die festen Bestandtheile des S. (L. Schmelck) 22, 165.

Selenate s. Sulfate.

Stärkemehl, über den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf S. bei höheren Temperaturen (F. Allihn) 22, 46 u. 77.

Steinkohle, Beiträge zur Kenntniss der S. (H. Reinsch) 22, 188.

Stickoxydul, Bildungswärme des S. (J. Thomsen) 21, 46.

Stickstoffdioxyd, Bildungswärme des S. (J. Thomsen) 21, 46.

Stickstoffhaltige Substanzen, Verbrennung st. S. (v. Rechenberg) 22, 37.
Succincyamid (H. Möller) 22, 220; Silberverbindung des S. das. S. 214 ff.
Succincyaminsäure (H. Möller) 22, 205; Salze der S. das. S. 193 ff.
Succincyanimid, Darstellung des S. (H. Möller) 22, 207; Zersetzungen des S. das. S. 211.
Sulfate, Untersuchungen über die Volumconstitution der S., Chromate und Selenate (H. Schröder) 22, 432.
Sulfoharnstoff, Platindoppelsalze des S. (G. Prätorius-Seidler) 21, 142; Golddoppelsalz des S. das. S. 144; andere Doppelsalze des S. das. S. 145 ff.
Synthese, S. der Citronensäure (Grimaux u. Adam) 22, 105.

T.

Thermochemische Untersuchungen (J. Thomsen) XXX. Ueber die kohlensauren Salze 21, 38; XXXI. Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchung über die Affinitätsphänomene der Metalle 21, 46; XXXII. Die Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds, des Stickoxyduls und des Ammoniaks, sowie auch der Ammoniaksalze und der Nitrate 21, 449.
Thermochemische Beziehungen zwischen homologen und isomeren Körpern (v. Rechenberg) 22, 242.
Thymol, Einwirkung von T. auf Monochloressigsäure (L. Saarbach) 21, 159.
Traubenzucker, Verhalten des T. zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen (F. Soxhlet) 21, 242 und 304.
Tricarbinole, über Di- und T. (H. Kolbe) 22, 147.
Trinitroazoxyphenetol (H. Andreae) 21, 337.

V.

Verbrennungswärme, über die V. organischer Verbindungen (C. v. Rechenberg) 22, 1 u. 223.
Verzuckerungsprocess, über den V. bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen (F. Allihn) 22, 46 u. 77.
Volumchemische Studien (W. Ostwald) 22, 305.
Volumconstitution, Untersuchungen über die V. der Sulfate, Chromate und Selenate (H. Schröder) 22, 432.

W.

Wärmeentwicklung, die W. bei der alkoholischen Gährung (v. Rechenberg) 22, 232.

Z.

Zersetzungsprocess, zur Kenntniss des Z. im faulenden Hühnerei (C. O. Cech) 22, 338.
Zuckerarten, Verhalten der Z. zu alkalischen Kupferlösungen (F. Soxhlet) 21, 227; zu alkalischen Quecksilberlösungen 21, 300.
Zuckerbestimmung (F. Soxhlet) 21, 228 u. 289; Methode der Z. (F. Allihn) 22, 52.

Autorenregister.

A.

Adam und Grimaux, s. Grimaux und Adam.

Allihn, F., über den Verzuckerungsprocess bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl bei höheren Temperaturen 22, 46.

Andreae, H., über Nitroortho- und Nitroparazophenetole 21, 318.

B.

Beyer, B., über einige Derivate der Isophtalsäure (vorläufige Mittheilung) 22, 351.

Bing, J., über das Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung 22, 348.

Bourguin, E., Elektrolyse der Malonsäure 21, 448.

Buri, E., Analyse des Mineralwassers von Niederbronn im Unterelsass 22, 388.

C.

Cahours, A., und Étard, A., über Abkömmlinge des Nicotins 21, 383.

Cech, C. O., zur Kenntniss des Zersetzungsprocesses im faulenden Hühnerei (erste Mittheilung) 22, 338.

Cech, C. O., über desinficirende Wirkungen der Chlorphenole 22, 345.

—, zur Kenntniss des Kaffeeöls 22, 395.

—, über den Farbstoff des Rubus Chamaemorus 22, 399.

Claesson, P., über Chlorsulfonsäureäther (als Antwort auf Dr. Behrend's Erwiderung auf meine Versuche) 21, 375.

D.

Drechsel, E., Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids. II. Abhandlung 21, 77.

—, über die Bildung des Harnstoffs im thierischen Organismus 22, 476.

E.

Ekunina, M., über die Ursache der sauren Reaction der thierischen Gewebe nach dem Tode 21, 478.

Étard, A., und Cahours, A., s. Cahours und Étard.

F.

Förster, M., über die äthylirten Orthoamidophenetole und Orthoamidophenole 21, 341.

G.

Giacosa, P., über das Salireton 21, 221.

Grimaux und Adam, Synthese der Citronensäure 22, 105.

H.

Hantzsch, A., über Paraoxyphenol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole 22, 460.

Hüfner, G., zur Chemie der Galle 22, 192.

—, Bemerkung zur Abhandlung von L. Schreiner 22, 360.

—, Untersuchungen zur physikalischen Chemie des Blutes 22, 362.

Hulwa, F., Analyse des Kanizer- oder Kainzenbrunnens 22, 290.

K.

Kessler, F., über das Atomgewicht des Antimons 21, 114.

Kolbe, H., zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure 21, 443.

—, zerstörende Wirkung der Holzsubstanz auf Salicylsäure (Nachtrag) 22, 112.

—, über Di- und Tricarbinole 22, 147.

—, wie man ein chemisches Lehr- und Handbuch schreibt 22, 293.

—, Curiosum 22, 304.

—, Bemerkung zur Abhandlung von L. Schreiner 22, 361.

Kolbe, H., und v. Meyer, E., Abfertigung des Hrn. W. Hempel 21, 385.

L.

Leuckart, R., über Aethylharnstoff und einige seiner Derivate 21, 1.

Löw, O., und v. Nägeli, s. v. Nägeli und Löw.

M.

Mayer, L., neue Methode zur quantitativen Bestimmung der arsenigen Säure bei Anwesenheit von Arsensäure 22, 103.

Meissl, E., das specifische Drehungsvermögen der Lactose 22, 97.

v. Meyer, E., über Kyanäthin und daraus hervorgehende neue Basen 22, 261.

—, Erwiderung auf Hrn. W. Hempel's Abwehr 22, 108.

—, und Kolbe, H., s. Kolbe und v. Meyer.

Möller, H., die Cyanamidverbindungen der Bernsteinsäure 22, 193.

Morawski, Th., über Bleiglyceride und die quantitative Bestimmung des Glycerins 22, 401.

N.

v. Nägeli und Löw, O., über die Fettbildung bei den niederen Pilzen 21, 97.

Nilson, L. F., über Platojodonitrite 21, 172.

O.

Ossikovszky, J., über das Schwefelarsen als Gift und seine Bedeutung in gerichtlichen Fragen 22, 323.

Ostwald, W., chemische Affinitätsbestimmungen; zweite Abhandlung 22, 251.

—, volumchemische Studien. III. Ueber Massenwirkung des Wassers 22, 305.

P.

Prätorius-Seidler, G., zur Kenntniss des Cyanamids 21, 129.

R.

v. Rechenberg, C., über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen. (Ein Beitrag für die Thermochemie und für die physiologische Chemie.) 22, 1 u. 223.

Reinsch, H., Notiz über antimonhaltigen Braunstein 22, 111.
—, Beiträge zur Kenntniss der Steinkohle 22, 188.

S.

Saarbach, L., über die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren 21, 151.
Schmelck, L., Resultate der norwegischen Nordmeerexpedition: I. Ueber die festen Bestandtheile des Seewassers 22, 165.
Schneider, R., über das Atomgewicht des Antimons 22, 131.
Schreiner, L., über die Producte der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf einige Aminbasen 21, 124.
—, zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie bei organischen Verbindungen 22, 353.
Schröder, H., Untersuchungen über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate 22, 432.
Schulerud, L., über die Einwirkung von Salzsäure auf organische Amide (vorläufige Mittheilung) 22, 288.
Schultz, A., über die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure 21, 380.
Schulze, H., über die Oxydation von Haloidsalzen 21, 407.
Schulze, H., flüssiger Schwefelphosphor 22, 113.
Sieber, N., über die angebliche Umwandlung des Eiweisses in Fett beim Reifen des Roquefortkäses 21, 203.
Soxhlet, F., das Verhalten der Zuckerarten zu alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen 21, 227.
Sprenger, M., über Phosphorwolframsäure 22, 418.

T.

Thomsen, J., thermochemische Untersuchungen: XXX. Ueber die kohlensauren Salze 21, 38.
—, XXXI. Die wichtigsten numerischen Resultate der Untersuchung über die Affinitätsphänomene der Metalle 21, 46.
—, XXXII. Die Bildungswärme der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Stickstoffdioxyds, des Stickoxyduls und des Ammoniaks, sowie auch der Ammoniaksalze und der Nitrate 21, 449.

W.

Weddige, A., über einige Aethylenderivate des Phenols und der Salicylsäure (vorläufige Mittheilung) 21, 127.